

Einfluss von Metalloxidschutzschichten auf die Quecksilberaufzehrung in Leuchtstofflampen: Messung und Modellierung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von
Alexandre Santos Abreu

Augsburg, 5. Juni 2012

Erstgutachter: Prof. Dr. S. R. Horn

Zweitgutachter: Prof. Dr. B. Stritzker

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 2012

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelles.....	3
2.1. Untersuchungsmethoden	3
2.1.1. Elektronenmikroskopie	3
2.1.2. Röntgenbeugung.....	5
2.1.3. Quecksilberkondensation	5
2.1.4. Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie.....	6
2.1.5. Rutherford RückstreuSpektrometrie	7
2.1.6. Emissionsspektroskopie	11
2.1.7. Lichtstrommessung.....	11
2.2. Probenherstellung und -alterung.....	12
2.2.1. Probenherstellung	12
2.2.2. Probenalterung	13
2.2.3. Probenübersicht.....	18
3. Ergebnisse und Diskussion.....	21
3.1. Charakterisierung der nicht gealterten Beschichtungen	21
3.1.1. Lichtmikroskop.....	21
3.1.2. Optische Transmission	25
3.1.3. Rasterelektronenmikroskop	26
3.1.4. Schichtdicke	34
3.1.5. Transmissionselektronenmikroskopie	36
3.1.6. Röntgenbeugung.....	37
3.1.7. Rutherford RückstreuSpektrometrie	39
3.2. 18W-Schutzschichtlampen.....	41
3.2.1. Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS).....	41
3.2.2. Rutherford RückstreuSpektrometrie	44
3.2.3. Emissionsspektroskopie.....	45
3.2.4. Lichtstrommessung.....	49
3.3. 18W-Lampen mit eingeklebten Scherben.....	49
3.3.1. Rutherford RückstreuSpektrometrie	50

3.3.2. Emissionsspektroskopie	55
3.4. Diskussion der Messergebnisse	56
4. Quecksilberverbrauchsmodelle	61
4.1. Stoßmodell.....	61
4.2. Ratenmodell.....	65
4.3. Diffusion.....	69
4.3.1. Gasdiffusion.....	74
4.3.2. Festkörperdiffusion	76
4.3.3. Oberflächendiffusion.....	77
4.3.4. Knudsen-Diffusion	79
4.3.5. Diffusion und Reaktion	79
4.3.6. Diffusion und begrenzte Reaktion.....	86
4.4. Bindungsmechanismen.....	96
4.4.1. Metallische Bindung	96
4.4.2. Reaktionen mit Quecksilber	99
4.4.3. Plasmaeinflüsse auf die Reaktionen.....	102
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	107
Anhang.....	112
Literaturverzeichnis.....	127

1. Einleitung

Leuchtstofflampen sind aufgrund der hohen Energieeffizienz und der langen Lebensdauer ein wichtiger Bestandteil der Allgemeinbeleuchtung. Die Bedeutung von Leuchtstofflampen nimmt in Privathaushalten momentan durch die Durchsetzung der EU-Richtlinie 2005/32/EG durch die EU-Verordnung 244/2009 noch weiter zu [1,2]. Die Verordnung regelt unter anderem die minimale Effizienz, die Lampen aufweisen müssen, um in der EU vertrieben werden zu dürfen.

In Leuchtstofflampen konvertiert ein auf der Innenseite der Lampe aufgebracht Leuchtstoff ultraviolette Strahlung in sichtbares Licht [3]. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise einer Leuchtstofflampe gibt Waymouth in [4]. Zur Erzeugung der UV-Strahlung wird eine Quecksilber-Niederdruckgasentladung genutzt. Hg-Entladungen wandeln elektrischen Strom am effizientesten in UV-Strahlung um [5]. In Kombination mit hocheffizienten Leuchtstoffen ist das Quecksilber daher unabdingbar für moderne energieeffiziente Leuchtstofflampen. Die Entladung wird mit Hilfe von zwei Wolframelektroden gezündet und aufrechterhalten. Diese Elektroden sind mit Erdalkalioxiden beschichtet, welche die Elektronenemission aufgrund ihrer niedrigen Austrittsarbeit begünstigen [6].

Zwischen der Leuchtstoffschicht, die bei modernen Lampen aus mit seltenen Erden dotierten Metalloxiden besteht, und dem Rohr aus Natron-Kalk-Glas ist eine Metalloxid-Beschichtung, die sogenannte Schutzschicht, aufgebracht, die mehrere Aufgaben erfüllt. Zum einen soll der Transport von Quecksilber vom Plasma ins Glas und der Transport von Glasbestandteilen in umgekehrter Richtung blockiert werden. Zusätzlich verbessert die Schutzschicht die Haftung des Leuchtstoffs in dem Glaskolben und dient der Remission von ultravioletter Strahlung, die nicht im Leuchtstoff absorbiert wurde. Durch die Remission nicht absorbiert UV-Strahlung kann diese beim erneuten Durchgang durch die Leuchtstoffschicht absorbiert und in sichtbares Licht umgewandelt werden, was die Energieeffizienz der Lampe erhöht. Außerdem muss die Schicht für sichtbares Licht möglichst transparent sein, um die Effizienz der Lampe nicht zu verschlechtern.

Eine Vielzahl wissenschaftlicher Arbeiten hat gezeigt, dass sich Quecksilber während des Betriebs in der Glasoberfläche einlagert. Diese Hg-Verunreinigungen im Glaskörper

1. Einleitung

führen zu einer Vergrauung und damit zu einer Reduktion der Lichtausbeute, was eine Verringerung der Lampeneffizienz zur Folge hat [7,8,9,10,11,12,13]. Untersuchungen zur Barrierewirkung von Schutzschichten wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen durchgeführt [14,15,16,17]. Das gebundene Quecksilber, das nicht mehr für die Entladung zur Verfügung steht wird im weiteren Text als aufgezehrtes Quecksilber bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird Quecksilber, das noch für die Entladung zur Verfügung steht, als freies Quecksilber bezeichnet.

Für den Betrieb der Lampe im Effizienzoptimum ist ein Quecksilberpartialdruck von ca. $8 \cdot 10^{-3}$ mbar notwendig [4]. Das Lampendesign von typischen Stablampen ist derart ausgelegt, dass der kälteste Punkt, der so genannte „cold-spot“, eine Temperatur von ca. 40 °C hat. Bei dieser Temperatur entspricht der Quecksilberdampfdruck dem gewünschten Partialdruck innerhalb der Lampe [18]. Der cold-spot definiert den Quecksilberpartialdruck in der Lampe, da überschüssiges Quecksilber an dieser Stelle kondensiert. Behandelt man das Quecksilber als ideales Gas, so kann die Masse des während des Lampenbetriebs gasförmigen Quecksilbers abgeschätzt werden. Für ein handelsübliche 18W-Lampe mit einem Durchmesser von 26 mm und einer Länge von ca. 60 cm ergibt sich eine Quecksilbermenge von ca. 17 µg. Dies ist die Menge, die für den Betrieb der Lampe im Effizienzoptimum notwendig ist.

Es muss jedoch eine deutlich größere Quecksilbermenge in die Lampe dosiert werden, um die Quecksilberaufzehrung auszugleichen. Die Reduzierung der benötigten Quecksilbermenge auf die für die Entladung minimal notwendige Menge ist nicht nur aus ökologischer Sicht erstrebenswert, es gelten auch zunehmend strengere Vorschriften, welche die in Lampen erlaubte Quecksilbermenge immer weiter reduzieren [19]. Über die letzten Jahrzehnte wurde die Quecksilbermenge pro Lampe bereits stark reduziert. So betrug die Quecksilbermenge in T8-Lampen der Firma OSRAM im Jahr 1985 noch 20 mg. Bis zum Jahr 2008 konnte diese Menge bereits auf 2.5 mg reduziert werden [20]. Diese Dosierungsmenge ist immer noch deutlich größer als die Menge, die zum optimalen Betrieb der Lampe notwendig ist.

Während des Betriebs einer Leuchtstofflampe bindet vor allem die Beschichtung (Leuchtstoff- und Schutzschicht) Quecksilber. Daher ist es zur Reduzierung der dosierten Quecksilbermenge wichtig, das Potential zur Quecksilberreduzierung durch Optimierung des Schichtdesigns zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Quecksilberaufzehrung von Aluminiumoxid- und Titandioxidbeschichtungen in Quecksilberniederdruckentladungen untersucht. Es wurden Experimente durchgeführt, um das gebundene Quecksilber zu lokalisieren und zu quantifizieren. Zusätzlich wurden verschiedene mathematische Modelle zur Beschreibung der Ergebnisse erprobt. Ziel der Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung des Quecksilberaufzehrungsprozesses in Leuchtstofflampen zu liefern.

2. Experimentelles

2.1. Untersuchungsmethoden

2.1.1. Elektronenmikroskopie

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Elektronenmikroskopen: das Rasterelektronenmikroskop (REM) und das Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Zur Untersuchung der Proben werden diese mit Elektronen bestrahlt. Diese werden durch eine definierte Hochspannung auf die Probe beschleunigt. Die maximale Auflösung von Mikroskopen wird unter anderem durch die de-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen bestimmt. Diese ist indirekt proportional zum Impuls p der Elektronen [21]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot U \cdot e}} \quad (2.1)$$

Die de-Broglie-Wellenlänge ist außerdem proportional zum planckschen Wirkungsquantum h . Der Elektronenimpuls p ist abhängig von der Elektronenmasse m_e , der Beschleunigungsspannung U und der Elementarladung e . Bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV ergibt das eine Wellenlänge von ca. 12 pm. In modernen Rasterelektronenmikroskopen sind Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 kV üblich, während im TEM deutlich höhere Spannungen von ca. 300 kV üblich sind. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen ist somit um einige Größenordnungen kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht. Die maximal erreichbare theoretische Auflösung ist bei einem Elektronenmikroskop folglich deutlich größer als bei einem optischen Mikroskop.

Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe unterscheidet man grundsätzlich zwei verschiedene Prozesse: elastische und inelastische Streuung der Elektronen. Elastische Streuung tritt auf, wenn die Elektronen an Atomkernen streuen. In diesem Fall ist der Energieverlust der Elektronen im Vergleich zu deren kinetischer Energie vernachlässigbar, so dass die Bezeichnung „elastisch“ gerechtfertigt ist. Inelastische Streuung tritt folglich dann auf, wenn der Energieverlust der Elektronen beim Streuprozess signifikant ist. Dabei können verschiedene Prozesse auftreten: Herausschlagen von Rumpf- oder Valenzelektronen bzw. Anregung von Phononen. In Elektronenmikroskopen kön-

2. Experimentelles

nen verschiedene Signale verarbeitet werden: die elastisch zurück gestreuten Elektronen (BSE; engl. „backscattered electrons“), die Sekundärelektronen (SE), die durch die inelastische Streuprozesse erzeugt werden und die charakteristische Röntgenstrahlung, welche beim Auffüllen frei gewordener Plätze der Rumpfniveaus entsteht.

Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Strahl auf die Probe gelenkt. Der Elektronenstrahl wird dann so manipuliert, dass der Strahl die Probe abrastert. Gleichzeitig werden die Elektronen, die von der Probe ausgesandt werden detektiert. Das Signal kann zu jedem Zeitpunkt einem bestimmten Ort auf der Probe zugeordnet werden. Das entstehende Bild stellt durch unterschiedliche Graustufen die Intensität des detektierten Elektronensignals dar. Bei der Rasterelektronenmikroskopie können sowohl die BSE als auch die SE zur Bildgebung verwendet werden. Da die BSE durch Streuung an den Atomkernen entstehen, ist die Anzahl der zurückgestreuten Elektronen abhängig von der Masse der Atomkerne. Das BSE-Bild weist dadurch einen Materialkontrast auf. Die Entstehung der Sekundärelektronen ist weit weniger vom Material als von der Topografie der Probe abhängig.

Alle rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit dem DSM 982 GEMINI der Firma LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV oder 20 kV angefertigt. Die Bilder wurden mit einem sogenannten „inlens“-Detektor aufgenommen. Dies ist ein Sekundärelektronendetektor, der sich nahezu senkrecht oberhalb der Probe befindet. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um Metalloxid-Beschichtungen auf Glassubstraten. Diese sind sehr schlecht leitfähig, was im REM zu Aufladungseffekten führt, die die Bildqualität beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurden die Proben mit einer dünnen Goldschicht besputtert.

Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden Elektronen detektiert, welche die Probe durchdrungen haben und auf der dem Strahl abgewandten Seite wieder ausgetreten sind. Dies setzt voraus, dass die Proben hinreichend dünn sind, um von den Elektronen durchdrungen werden zu können. Im Allgemeinen ist dazu eine wesentlich aufwändigere Probenpräparation notwendig als dies für das REM der Fall ist. In der vorliegenden Arbeit wurden mit dem TEM ausschließlich pulverförmige Proben untersucht. Dazu wurden die Pulver in destilliertem Wasser dispergiert und anschließend auf ein feines Kupfergitter aufgebracht in dessen Zwischenräumen sich ein dünner Kohlenstofffilm befindet. Nach dem Trocknen des Tropfens können die Partikel des Pulvers, die sich auf dem Kohlenstofffilm befinden untersucht werden. Alle in dieser Arbeit gezeigten TEM-Aufnahmen wurden mit einem Field Emission Electron Microscope JEM-2100F der Firma JEOL GmbH, Eching, bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV angefertigt.

Energiedispersive Röntgenanalyse

Durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entsteht unter anderem charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Strahlung kann zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Probe genutzt werden. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, engl. „energy dispersive X-ray analysis“) kann grundsätzlich sowohl in einem TEM als auch in einem REM durchgeführt werden, wenn ein entsprechender Detektor für die Röntgenstrahlung vorhanden ist. Durch das Abrastern der Probe ist es möglich, Karten mit Elementverteilungen der Probe zu erzeugen. In der vorliegenden Arbeit wurde EDX-Spektren nur mit dem REM aufgenommen. Die aufgenommenen Spektren wurden mit dem System INCA Energy der Firma Oxford Instruments, Oxfordshire (UK), ausgewertet. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten wurden die Proben mit einer dünnen Kohlenstoffschicht versehen.

2.1.2. Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD, engl. „X-ray diffraction“) ist eine Methode zur Bestimmung der Kristallstruktur verschiedener Proben. Zur Untersuchung von Schichten auf Glassubstraten wurden diese direkt auf einem Probenhalter befestigt. Pulverförmige Proben dagegen wurden in Isopropanol dispergiert und anschließend auf ein Deckglas aufgebracht. Nach dem Trocknen bildet sich eine Schicht, die im Diffraktometer untersucht werden kann. Die Messungen wurden durchgeführt mit dem Röntgenbeugungssystem Seifert XRD 3003 TT, GE Energy, Atlanta, USA. Dieses System ist ein Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie.

2.1.3. Quecksilberkondensation

Für die meisten in dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden ist es notwendig, die Lampe zu öffnen und zu zerlegen. Um die unnötige Freisetzung von gasförmigem Quecksilber zu vermeiden, wurde das freie Quecksilber vor dem Öffnen der Lampe in deren Mitte kondensiert. Als freies Quecksilber wird (wie in Kapitel 1 definiert) Quecksilber bezeichnet, welches in der Lampe noch für die Entladung zur Verfügung steht. Das Kühlen, Öffnen und Zerlegen der Lampe wurde in einer Argonbox durchgeführt, um eine Veränderung der Probe durch Reaktion mit Bestandteilen der Luft zu vermeiden.

Innerhalb der Argonbox wird ein ca. 7 cm langer Kupferblock auf etwa -40 °C gekühlt. Als Kühlmittel wird Ethanol verwendet, das mit einem Umlaufkühler außerhalb der Argonbox gekühlt wird. Die Lampe wird in eine entsprechende Bohrung des Kupferblocks eingeführt, so dass die Mitte der Lampe auf einer Länge von ca. 7 cm temperiert werden kann. Gleichzeitig wird die Lampe im Gleichstrombetrieb gebrannt. Der Gleichstrombetrieb verursacht eine Drift der Quecksilberionen hin zur Kathode. Auf dem Weg Richtung Kathode kondensiert das Quecksilber in der Kühlzone. Dadurch wird der Quecksilberpartialdruck in der Kühlzone künstlich erniedrigt. Dies führt dazu, dass Quecksilber aus den anderen Bereichen der Lampe in die Kühlzone diffundiert und

2. Experimentelles

ebenfalls auskondensiert. Der Quecksilberpartialdruck wird somit in der gesamten Lampe erniedrigt. Dadurch kann in der Lampe kondensiertes Quecksilber verdampfen und in die Kühlzone transportiert werden. Nach ca. 3 h wird die Polarität umgekehrt, so dass nicht kondensiertes und zusätzlich frei gesetztes Quecksilber an der Kühlzone vorbei geleitet wird. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Die Quecksilberkondensation wurde jeweils über einen Zeitraum von ca. 16 h durchgeführt.

2.1.4. Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie

Eine Methode zur Bestimmung des Quecksilbergehalts verschiedener Proben ist die Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS, engl. „cold vapor atomic absorption spectrometry“) [22]. Diese Methode eignet sich auch zur Quecksilberbestimmung in Leuchtstofflampen [23,24]. Die Aluminiumsockel der Lampen werden vor den Untersuchungen entfernt. Nach dem Auskondensieren des Quecksilbers, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, wird die Lampe gemäß dem folgenden Schema zerlegt.

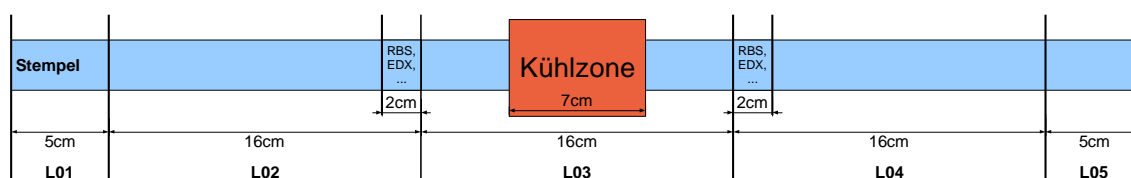


Abbildung 2.1: Zerlegungsschema für 18W-Lampen

Aus den Bereichen L02 und L04 werden zwei jeweils 2 cm lange Abschnitte entnommen, die für weitere Untersuchungsmethoden zurückbehalten werden. Die Wendelbereiche L01 und L05 enthalten zusätzlich zum beschichteten Glas das Gestell, an dem Wendel und Kappenband befestigt sind. Der Stempel aus der Lampenproduktion befindet sich dabei immer im Bereich L01. Die einzelnen Bereiche L01 bis L05 werden zu kleinen Scherben zerschlagen und mit ca. 20 ml Salpetersäure (65%-ig) versetzt. Die Säure löst sowohl elementares als auch oxidisches Quecksilber aus der Beschichtung. Das Glas wird nicht angeätzt, so dass Quecksilber welches sich im Glas befindet nicht nachgewiesen wird. Die Scherben verbleiben mindestens eine halbe Stunde in der Säure. Danach werden sie mit von der Lösung abgetrennt und die Quecksilberionen mit 1 ml Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) stabilisiert. Die Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt. Zur Analyse werden die Quecksilberionen mit Zinn(II)-chlorid ($SnCl_2$) reduziert. Das elementare Quecksilber verdampft und wird durch ein Trägergas (Argon) durch die Messkammer geleitet, in der die Konzentration durch Atomabsorptions-Spektrometrie bestimmt wird. Zur Analyse der Quecksilbermengen wurde ein *Flow Injection Mercury System* von Perkin Elmer®, Shelton, USA verwendet.

Auf diese Weise kann in den Bereichen L01 und L05 die Menge an Quecksilber bestimmt werden, die im Wendelbereich der Lampe gebunden wird. In den Bereichen L02 und L04 wird die Menge an gebundenem Quecksilber bestimmt, die im Bereich der positiven Säule [4] vorhanden ist. Im Bereich L03 wird ebenfalls das gebundene

Quecksilber im Bereich der positiven Säule bestimmt. Zusätzlich wird hier jedoch auch das freie Quecksilber nachgewiesen, das in diesem Bereich kondensiert wurde. Mit Hilfe der hier beschriebenen Präparationsmethode, die das Lösen der Beschichtung in Salpetersäure beinhaltet, kann Quecksilber das sich im Glas befindet nicht nachgewiesen werden. Grundsätzlich ist dies durch Lösen des Glases in Flusssäure möglich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

2.1.5. Rutherford Rückstreu-spektrometrie

Die bereits vorgestellte Methode der CVAAS ist eine sehr effiziente Methode zur Bestimmung des gesamten Quecksilbergehalts in der Beschichtung. Allerdings liefert sie keine Information in welcher Tiefe sich das Quecksilber befindet. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die Methode der Rutherford Rückstreu-spektrometrie (RBS, engl. „Rutherford back scattering spectrometry“) auf die Proben angewendet. Bei dieser Methode werden die Proben mit einem Strahl von α -Teilchen beschossen. Detektiert werden die zurück gestreuten Teilchen. Der Energieverlust der α -Teilchen ist dabei abhängig von der Art des streuenden Atoms sowie von der Tiefe in der sich das streuende Atom befindet. Die Energie eines an der Probenoberfläche gestreuten Atoms wird bestimmt durch den kinematischen Faktor K [25]:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (2.2)$$

Der kinematische Faktor K ist das Verhältnis aus der Energie E_1 des gestreuten He-Kerns und der Energie E_0 des einfallenden He-Kerns. Außerdem ist K abhängig von der Masse M_1 des gestreuten Teilchens, der Masse M_2 des streuenden Teilchens und dem Streuwinkel θ . Der kinematische Faktor ergibt sich direkt aus der Impuls- und Energieerhaltung für den Stoßprozess. Zwei Elemente an der Oberfläche einer Probe können in einer RBS-Messung unterschieden werden, wenn der Energieunterschied der gestreuten Ionen größer ist als die Auflösung des Detektors. Dieser Unterschied ergibt sich direkt aus dem Unterschied des kinematischen Faktors für die Massen der jeweiligen Elemente. Der Unterschied im kinematischen Faktor zwischen ähnlich schweren Elementen ist für $\theta = 180^\circ$ am größten, außer für Massen M_2 , die nur wenig größer als M_1 sind [25]. Ein Winkel von 180° ist für die RBS-Untersuchungen folglich am besten geeignet. Da dies experimentell nicht realisierbar ist werden die Untersuchungen bei einem Winkel von 170° durchgeführt. In Abbildung 2.2 ist der kinematische Faktor für Heliumionen über der Masse des streuenden Atoms für $\theta = 170^\circ$ aufgetragen. Zusätzlich ist die Energie aufgetragen, die He-Kerne aufweisen nachdem sie mit einer Energie von 3 MeV auf die Probe aufgetroffen sind und vom jeweiligen Element an der Oberfläche der Probe gestreut wurden.

2. Experimentelles

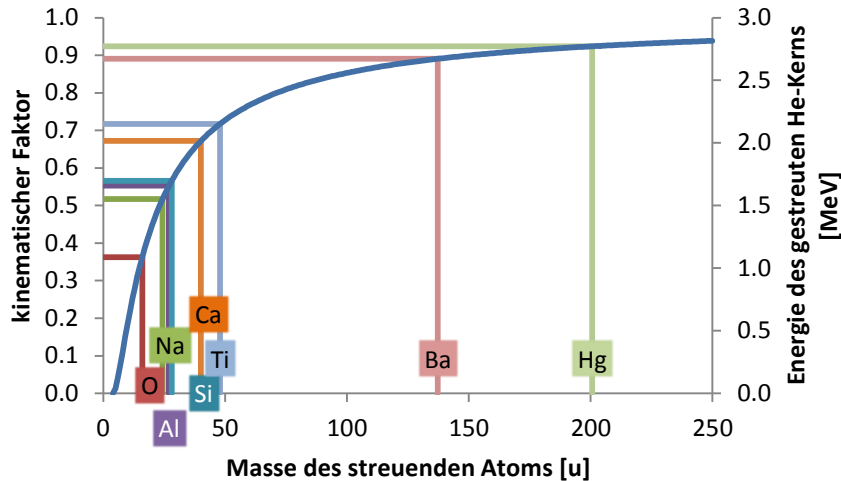


Abbildung 2.2: Darstellung des kinematischen Faktors aufgetragen über der Masse des streuenden Atoms für $\theta = 170^\circ$. Zusätzlich ist die Energie von He-Ionen aufgetragen, die mit einer Energie von 3 MeV auf die Probe aufgetroffen sind und vom jeweiligen Element an der Oberfläche der Probe gestreut wurden. Die Positionen der für die vorliegende Arbeit relevanten Elemente sind gekennzeichnet.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurden die Heliumionen mit Hilfe eines Tandembeschleunigers auf 3 MeV beschleunigt und auf die Probe gelenkt. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde mit Hilfe der Software RUMP [26] durchgeführt.

Zur Auswertung der Spektren wird eine Simulation mit RUMP durchgeführt. Die gemessene Energie (0 - 3 MeV) wird vom Detektor auf 512 Kanäle aufgeteilt. Um diese Kanäle der richtigen Energie zuzuordnen, muss eine Kalibrierung durchgeführt werden. Zwischen der Kanalnummer und der zugehörigen Energie besteht ein linearer Zusammenhang. Zur Ermittlung der beiden notwendigen Parameter werden die Sauerstoffkante und die Aluminium- bzw. Titankante im Spektrum ausgelesen. Bei der Untersuchung der Aluminiumoxid- und Titandioxidbeschichtung weiß man, dass beide Kanten von Atomen an der Oberfläche verursacht werden. Aus diesem Grund kann man deren Energie mit Hilfe des kinematischen Faktors berechnen. Aus der jeweiligen Kanalnummer und der zugehörigen Energie können dann die Kalibrierfaktoren berechnet werden.

Zusätzlich zur Kalibrierung gehen Geometrie-Parameter, Strahlenergie, Detektorauflösung und ein Modell der Probe in die Simulation ein. Das Modell besteht aus verschiedenen Schichten, die durch ihre atomare Flächendichte σ_{RBS} und ihre Zusammensetzung charakterisiert werden. Details zur Berechnung der Spektren aus den Schichtmodellen finden sich in [27]. Aus der Zusammensetzung der Schicht wird deren Streuvermögen berechnet. Das Streuvermögen für die jeweiligen Elemente für Heliumionen kann bei Ziegler nachgeschlagen werden [28]. Zur Berechnung des gesamten Streuvermögens der Schicht wird die Bragg Regel verwendet [29]. Der Energieverlust der α -Teilchen durch elastische Streuung in der Probe wird durch das Bohr-Modell beschrieben [30].

Das Schichtmodell aus dem die Fit-Kurve berechnet wird muss aus mindestens zwei Beschichtungen bestehen. Eine Schicht beschreibt das Glassubstrat, das für die Simulation als beliebig dick angenommen werden kann. Die zweite Schicht beschreibt die jeweilige Metalloxidbeschichtung, deren Dicke derart angepasst werden muss, dass die Fit-Kurve die Messung gut wiedergibt. Ist das Quecksilber homogen über die gesamte Schichtdicke verteilt, so ist es ausreichend dem Schichtmodell in der Zusammensetzung der Beschichtung zusätzlich zum Metalloxid Quecksilber in der entsprechenden Konzentration hinzuzufügen. Verteilt sich das Quecksilber allerdings nicht homogen über die Beschichtung so ist es notwendig, die Beschichtung im Modell in mehrere Schichten zu unterteilen, die sich in der enthaltenen Quecksilberkonzentration unterscheiden. Ebenso verhält es sich mit Quecksilber im Glas, da es dort nur nahe an der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Da die Dicke der Schichten nicht als tatsächliche Schichtdicke in einer Längeneinheit in das Modell eingeht, sondern als atomare Flächendichte σ_{RBS} lässt sich die Dicke aus dem RBS-Modell nur bestimmen, wenn zusätzlich zur Flächendichte aus dem Modell (Atome/cm²) die Dichte der Beschichtung ρ_A (Atome/cm³) bekannt ist. Die Schichtdicke d lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$d = \frac{\sigma_{RBS}}{\rho_A} \quad (2.3)$$

Bei den untersuchten Proben ist die Schichtdicke leichter messbar als die Dichte. Kennt man die Flächendichte aus der RBS-Messung und die Schichtdicke so kann man den Füllgrad φ bzw. die Porosität ϵ bestimmen. Der Füllgrad ist gleich dem Quotienten aus der atomaren Flächendichte σ_{RBS} , die durch die RBS-Messung bestimmt wird und der atomaren Flächendichte des kompakten Metalloxids σ_{MO} .

$$\varphi = \frac{\sigma_{RBS}}{\sigma_{MO}} = \frac{\sigma_{RBS}}{(d \cdot \rho_S / M_S) \cdot n_f \cdot N_A} ; \quad \epsilon = 1 - \varphi \quad (2.4)$$

Die Flächendichte des Metalloxids σ_{MO} ist abhängig von dem Molgewicht M_S der Verbindung aus der die Schicht besteht, der Dicke d der Schicht, der Dichte ρ_S (g/cm³) der Beschichtungspartikel, der Avogadro-Konstante N_A und der Anzahl der Atome pro Formeleinheit n_f .

$$\sigma_{m\ Hg} = \frac{\sigma_{RBS} \cdot c_{Hg} \cdot M_{Hg}}{N_A} \quad (2.5)$$

Die Quecksilberkonzentration aus der RBS-Messung kann auf eine Quecksilberflächenkonzentration $\sigma_{m\ Hg}$ in μg pro Fläche hochgerechnet werden. Dies ermöglicht den quantitativen Vergleich der Ergebnisse aus RBS und CVAAS. Die Quecksilberflächen-dichte $\sigma_{m\ Hg}$ wird berechnet aus der Flächendichte σ_{RBS} , dem Anteil der Quecksilber-atome c_{Hg} , der molaren Masse von Quecksilber M_{Hg} und der Avogadro-Konstanten N_A . Die Flächendichte σ_{RBS} gibt die atomare Flächendichte der gesamten Beschichtung

2. Experimentelles

inklusive eventueller Quecksilbereinlagerungen an. Aus diesem Grund ist es notwendig den Anteil der Quecksilberatome c_{Hg} in die Gleichung aufzunehmen.

Die bestimmte Quecksilbermenge hängt stark von dem Schichtmodell ab das benutzt wird um das RBS-Spektrum zu beschreiben. Die jeweiligen Parameter Schichtdicke und Schichtzusammensetzung der Modellstruktur können nicht exakt bestimmt werden. Aus der Unsicherheit dieser Parameter ergibt sich für die Hg-Menge in der Beschichtung ein Fehler von ca. 20 %, während der Fehler für die Menge des Quecksilbers im Glas mit ca. 40 % angegeben werden muss. Der höhere Fehler für die Menge im Glas ergibt sich daraus, dass die Schichtdicke der quecksilberhaltigen Glasschicht nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die Dicke der Beschichtung bestimmt werden kann.

Sind die untersuchten Beschichtungen dick genug, so lässt sich unterscheiden ob sich das Quecksilber an der Oberfläche der Beschichtung, in der Beschichtung oder im Glas befindet. Abbildung 2.3 zeigt das RBS-Spektrum einer 1000 h gealterten Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung (blau). Die rote Kurve zeigt den Fit, der auf folgendem Schichtmodell beruht:

- Dünne, stark quecksilberhaltige Oberflächenschicht (Schutzschicht)
- Quecksilberhaltige Schutzschicht
- Quecksilberhaltiges Glas
- Glas

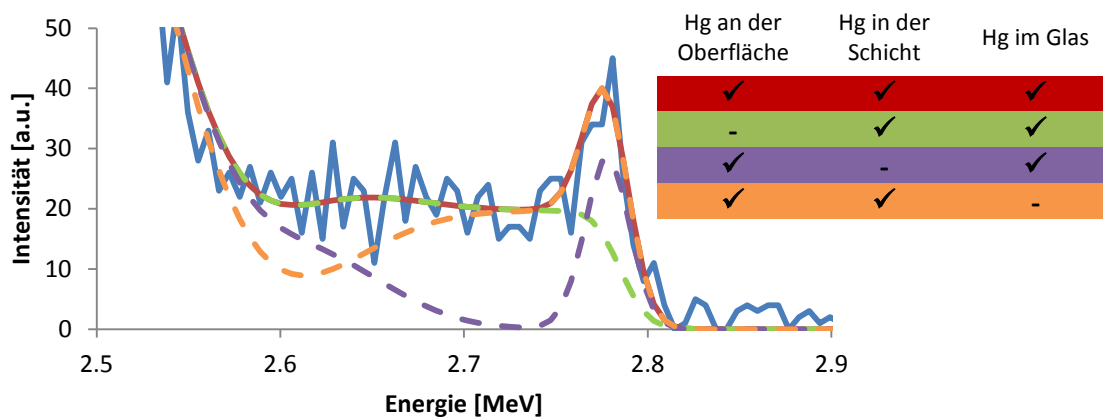


Abbildung 2.3: Spektrum einer 1000 h gealterten Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung (blau); zusätzlich eingezeichnet ist die berechnete Simulation (rot), dieselbe Simulation ohne den Quecksilberanteil an der Oberfläche (grün), ohne den Quecksilberanteil in der Beschichtung (violett) bzw. ohne den Quecksilberanteil im Glas (orange)

Zusätzlich eingezeichnet sind die Ergebnisse von Simulationen jeweils eines Modells ohne Quecksilber an der Oberfläche (grün), ohne Quecksilber in der Beschichtung (violett) bzw. ohne Quecksilber im Glas (orange). Die Abbildung verdeutlicht, dass eine Unterscheidung zwischen Quecksilber an der Oberfläche, in der Beschichtung bzw. im Glas möglich ist.

Zur Unterscheidung des Quecksilbers im Glas und in der Beschichtung ist es notwendig, dass die Dicke der Beschichtung im Modell korrekt ist. Aus diesem Grund muss bei der Anpassung der Spektren darauf geachtet werden, dass das Aluminium- bzw. Titan-signal der Simulation exakt an die Messung angepasst wird. Der Sauerstoffgehalt der Beschichtungen kann nicht zur Bestimmung der Schichtdicken genutzt werden, da auch das Glassubstrat große Mengen an Sauerstoff enthält und man das Sauerstoff-signal aus der Beschichtung nicht von dem aus dem Glas unterscheiden kann.

2.1.6. Emissionsspektroskopie

Die Reinheit der Gasfüllung einer Leuchtstofflampe hat einen wesentlichen Einfluss auf den Lampenbetrieb. Die am häufigsten auftretende Verunreinigung ist Wasser, das hauptsächlich vom jeweiligen Beschichtungsprozess herrührt. Um das Ausmaß der Verunreinigung der Lampen zu bestimmen kann die Methode der Emissionsspektroskopie am induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES, engl. inductive coupled plasma optical emission spectroscopy) verwendet werden. Dazu wird die Leuchtstofflampe in einer Spule mit wenigen Windungen platziert. Durch ein hochfrequentes Feld wird eine Leistung von einem Kilowatt in die Lampe eingekoppelt. Die Gasfüllung in der Lampe wird im Bereich der Spule zum Plasma angeregt. Durch den hohen Energieeintrag wird die Lampe in einem kleinen Bereich in wenigen Sekunden auf ca. 500 °C aufgeheizt. Die Kolbentemperatur wird während der Messung durch ein Infrarotthermometer aufgenommen. Während des gesamten Prozesses werden Spektren im Bereich zwischen 440 nm und 980 nm aufgenommen. Um Wasserstoff in der Entladung nachzuweisen wurde die H α -Linie bei 656.3 nm untersucht [31]. Zur Auswertung wurden die Intensitäten innerhalb eines Integrationsbereichs von 655.0 nm bis 656.9 nm summiert. Der Vergleich der daraus resultierenden Intensitäten erlaubt den qualitativen Vergleich des Wassergehalts der Atomsphären unterschiedlicher Lampen.

Dadurch dass die Lampe bei der emissionsspektroskopischen Messung partiell auf ca. 500 °C aufgeheizt wird verändert sich der Zustand der Lampe deutlich durch die Messung. Zum einen werden Verunreinigungen aus der Beschichtung getrieben, wodurch sie nachweisbar werden. Zum anderen wird auch Quecksilber aus der Beschichtung getrieben. Das hat zur Folge, dass der Lampenabschnitt, der während der Messung aufgeheizt wurde, nach der Messung nahezu vollkommen frei von Verunreinigungen und Quecksilber ist. Im weiteren Betrieb würde dieser Bereich besonders viel Quecksilber aufnehmen. Aus diesem Grund ist es nicht möglich die Messungen an den Lampen durchzuführen, die weiter betrieben werden sollen oder an denen andere Messungen durchgeführt werden sollen. Für sämtliche emissionsspektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wurden zusätzliche Lampen gebaut.

2.1.7. Lichtstrommessung

Zur Beurteilung der Eignung der verschiedenen Beschichtungen für den Gebrauch in Leuchtstofflampen wurden Lichtstrommessungen durchgeführt. Der Lichtstrom bezeichnet die Strahlungsleistung der Lampe unter Berücksichtigung der wellenlängen-

abhängigen Empfindlichkeit des menschlichen Auges und wird in Lumen (lm) gemessen [32]. Der Lichtstrom entspricht der Lichtstärke integriert über den gesamten Raumwinkel. Diese Integration wird in der Messung durch eine Ulbrichtkugel durchgeführt.

2.2. Probenherstellung und -alterung

2.2.1. Probenherstellung

Für die Untersuchungen zur Quecksilberaufzehrung von Schutzschichten in Leuchtstofflampen wurden verschiedene Lampen gebaut, die nur mit einer Schutzschicht und keiner Leuchtstoffschicht versehen wurden. Die Schutzschichten wurden mit drei verschiedenen Methoden hergestellt um Beschichtungen unterschiedlicher Morphologie zu erzeugen. Die Beschichtungen wurden auf die Innenseite von Glaskolben aufgebracht wie sie kommerziell für Stablampen mit einem Durchmesser von 26 mm verwendet werden. Die Beschichtung der Kolbeninnenseite war mit dem Sputterprozess nicht möglich, so dass in diesem Fall einzelne Scherben beschichtet wurden, die aus unbeschichteten Glaskolben gebrochen wurden.

Beschlämmung

Für die Beschlämmung dient ein feines Pulver als Ausgangsstoff. Dieses Pulver wird in einer wässrigen Suspension durch das zu beschichtende Rohr gegeben. Anschließend werden die flüssigen Bestandteile durch Ausheizen des Glaskolbens bei ca. 600 °C entfernt. Die Schichtdicke wird durch den Feststoffgehalt der Suspension eingestellt. Für die Aluminiumoxidbeschichtungen wurde das Aluminiumoxidpulver AEROXIDE® Alu C der Evonik Degussa GmbH, Hanau, Germany, verwendet. Das Pulver hat laut Herstellerangaben eine mittlere Primärkorngröße von 13 nm und eine BET-Oberfläche [33] von 100 m²/g. Es besteht zu ca. 33% aus der δ -Phase und zu ca. 66% aus der γ -Phase. Für die Titandioxidbeschichtungen wurde die wässrige Suspension W 740, ebenfalls von Evonik Degussa, verwendet. Die Suspension wurde aus dem Titanoxid P 25 hergestellt. Dieses Pulver hat eine mittlere Primärkorngröße von 21 nm und eine BET-Oberfläche von 50 m²/g. Das Titandioxid liegt hauptsächlich in der Anatas-Phase vor und enthält einen kleinen Anteil in der Rutil-Phase (siehe Kapitel 3.1.6). Vom Hersteller werden keine Angaben zum prozentualen Anteil der jeweiligen Phase gemacht. Für beide Ausgangsstoffe wurden Suspensionen mit drei verschiedenen Feststoffgehalten (1%, 3%, 6%) hergestellt, um drei verschieden dicke Beschichtungen zu erhalten.

Sol-Gel-Beschichtungen

Das Sol-Gel-Verfahren wurde verwendet, um sowohl Aluminiumoxid- als auch Titandioxidschichten herzustellen. Als Ausgangsstoff für die Aluminiumoxidschichten wurde ein kolloidales Böhmit-Sol ($AlO(OH)$) verwendet, das aus dem kommerziell erhältlichen Böhmit-Pulver DISPERAL P2 (Sasol Germany, Hamburg) hergestellt wurde. Zur Herstellung des Sols wurde das Pulver in verdünnter Salpetersäure dispergiert. Das Aluminiumalkoxid Aluminium-tri-sec-butylat ($Al(OC_4H_9)_3$) wurde als Ausgangsstoff für einen

zweiten Sol-Gel-Prozess zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten verwendet. Es wurde in Isopropanol gelöst, um das Sol herzustellen. Weitere Details zur Herstellung der Sol-Gel-Schichten finden sich in der Dissertation von Dr. Christina Wille [34], die freundlicherweise die Herstellung der Sol-Gel-Beschichtungen durchgeführt hat. Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden alle auf für den Bau von Hg-Niederdruckentladungslampen typischen Natron-Kalk-Glaskolben aufgebracht. Aus diesem Grund war ein Ausheizen der Beschichtungen nur bis zu einer maximalen Temperatur von 600 °C möglich. Folglich liegt nach [34] das Aluminiumoxid der Böhmit basierten Schichten als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor während das auf Aluminiumalkoxid basierende Aluminiumoxid in amorpher Form vorliegt.

Das Sol zur Herstellung der Titandioxid-Sol-Gel-Schichten wurde freundlicherweise von Dr. Gundula Helsch (TU Clausthal) zur Verfügung gestellt. Es bestand aus Ti-Butoxid ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) gelöst in Isopropanol. Das weitere Vorgehen bei der Herstellung der Schichten entspricht dem Vorgehen bei den Aluminiumoxid-Sol-Gel-Schichten. Nach [35] führt ein Ausheizen der Beschichtung bei 600 °C zu der Anatas-Modifikation.

Sputterschichten

Zur Herstellung der Sputterschichten wurde das Magnetron Sputter System Univex 450C, Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Köln, verwendet. Als Target kam TiO_2 mit einer Reinheit von 99.9 % zum Einsatz. Der Sputterprozess wurde mit Hilfe einer Gleichstromentladung bei einer Leistung von 400 W in einer Argon Atmosphäre von 0,02 mbar durchgeführt. Die Sputterzeit betrug 636 s für die dickere Schicht und 204 s für die dünnere Schicht.

Aluminiumoxid-Sputterschichten wurden mit dem gleichen System hergestellt. Das Target bestand aus Al_2O_3 mit einer Reinheit von 99.5 %. Das Sputtern fand jedoch in einer Kammer statt, in der Hochfrequenz-Magnetron-Sputtern angewendet werden kann. Dies war notwendig, da die Leitfähigkeit des Aluminiumoxid-Targets zu klein für die Anwendung des DC-Sputterprozesses ist. Gesputtert wurde mit einer Leistung von 400 W in einer Argonatmosphäre von 0.008 mbar. Die Sputterzeiten für die unterschiedlichen Schichten betrugen 900 s bzw. 2100 s.

2.2.2. Probenalterung

Zur Untersuchung der Quecksilberaufzehrung der unterschiedlichen Beschichtungen müssen diese über definierte Zeiträume einer Quecksilberniederdruckentladung ausgesetzt werden, die in ihren Eigenschaften einem typischen Leuchtstofflampenplasma ähnelt. Verschiedene Ansätze zur Durchführung dieser Probenalterung wurden verfolgt.

18W-Lampen

Die einfachste Methode zur Alterung von Schutzschichten ist das Bauen und Betreiben von Lampen, die nur mit einer Schutzschicht versehen sind. Nach der Beschichtung der

2. Experimentelles

Glaskolben im Labor wurden diese auf der kommerziellen Fertigungslinie zu 18W-Lampen gebaut. Alle Lampen wurden mit 2.5 mg Quecksilber dosiert. Die Dosierung erfolgte über einen Metallstreifen, der um eine der beiden Elektroden positioniert ist. Dieses Band enthält das Quecksilber als stabile Quecksilber-Titan-Legierung und einen Getter zur Verbesserung der Reinheit der Lampenatmosphäre [36,37,38]. Nach dem Bau der Lampe wird dieses Band von außen durch hochfrequente Strahlung beheizt, wodurch das Quecksilber freigesetzt wird. Die Lampen werden mit einer 1:1 Mischung aus Krypton und Argon mit einem Druck von 3.2 mbar befüllt. Zur Alterung wurden die Lampen in einem definierten Schaltrhythmus von 165 min an und 15 min aus gebrannt. Die Alterung der Beschichtungen in 18W-Lampen hat den großen Vorteil, dass die Plasmaeigenschaften denen einer normalen Lampe entsprechen. Zur Untersuchung des Verhaltens von gesputterten Schichten ist dieses Verfahren allerdings nicht geeignet, da es mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht möglich war einen ganzen Glaskolben zu besputtern.

Beschichtete Glasscherben in einer modifizierten ENDURA®-Lampe

Eine Möglichkeit zur Alterung von einzelnen Scherben in einer Quecksilberniederdruckentladung basiert auf der ENDURA-Lampe. ENDURA ist eine Bezeichnung für eine elektrodenlose Lampe der Firma OSRAM GmbH, München. Eine ENDURA-Lampe besteht in der 150 W Ausführung aus zwei Pyrex® Kolben mit einem Durchmesser von ca. 5 cm und einer Länge von ca. 40 cm. Diese Kolben sind durch zwei kurze Rohrstücke mit einem Durchmesser von knapp 4 cm verbunden, so dass ein nahezu rechteckiger Entladungsraum entsteht (Abbildung 2.4).

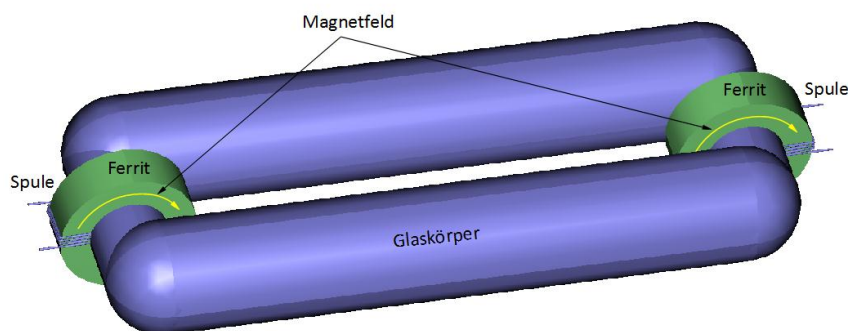


Abbildung 2.4: ENDURA-Lampe; schematische Darstellung

Die kurzen Rohrstücke werden jeweils von einem Ferritkern umgeben, um den je eine Spule gewickelt ist. Die Lampe wird mit Wechselstrom einer Frequenz von 250 kHz betrieben. Die Innenseite des Glaskörpers ist mit einem Leuchtstoff beschichtet, der wie bei herkömmlichen Leuchtstofflampen die UV-Strahlung in sichtbares Licht umwandelt.

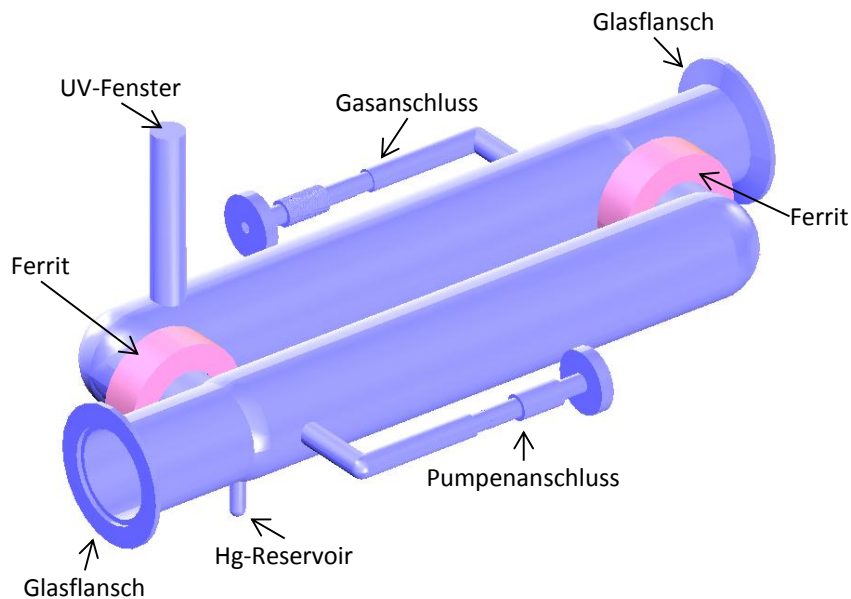


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der modifizierten ENDURA-Lampe

Eine modifizierte ENDURA-Lampe eignet sich gut zur Alterung von Proben in einer Quecksilberniederdruckentladung, da sie keine Elektroden besitzt. Die Elektroden sind mit einem Gemisch aus verschiedenen Metalloxiden beschichtet, die die Austrittsarbeit der Elektronen verringern. Es ist bekannt, dass diese Emitterbeschichtungen während des Betriebs abgesputtert werden und somit ins Plasma gelangen [14]. Der Einfluss von Emitterbestandteilen auf die Quecksilberaufzehrung wird in dieser Arbeit nicht untersucht. Aus diesem Grund ist der induktive Betrieb der ENDURA-Lampe vorteilhaft, da der Einfluss der Elektroden auf die Quecksilberaufzehrung eliminiert werden kann. Zusätzlich ermöglicht der relativ große Rohrdurchmesser das Einbringen verschiedenster Proben.

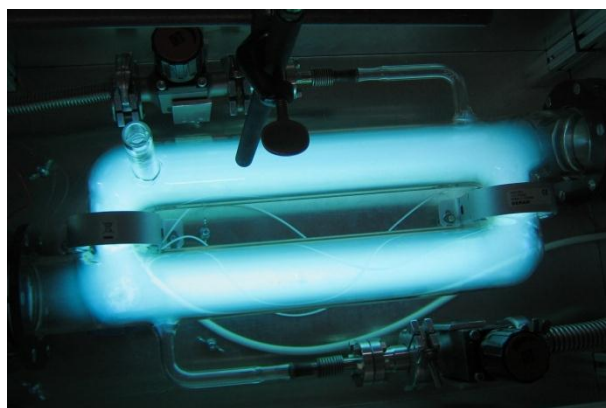


Abbildung 2.6: Modifizierte ENDURA-Lampe im Betrieb

Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung der modifizierten ENDURA-Lampe. Um die Proben in den Entladungsraum einbringen zu können, wurde an den Stirnseiten der Lampe jeweils ein KF50-Glasflansch angebracht. An den Seiten wurden zwei Glasrohre angebracht an die CF-Flansche aus Edelstahl angeschmolzen wurden, die zur Gaszufuhr bzw. als Pumpenanschluss dienen. Ein Quarzglasfenster an der Oberseite

2. Experimentelles

dient als UV-Fenster. Auf der Unterseite der Lampe befindet sich ein kurzer Rohrstutzen als Reservoir für flüssiges Quecksilber. Die Temperatur des Reservoirs kann mit Hilfe eines Peltierelements geregelt werden, um eine definierte cold-spot Temperatur einstellen zu können. Abbildung 2.6 zeigt die modifizierte ENDURA-Lampe im Betrieb.

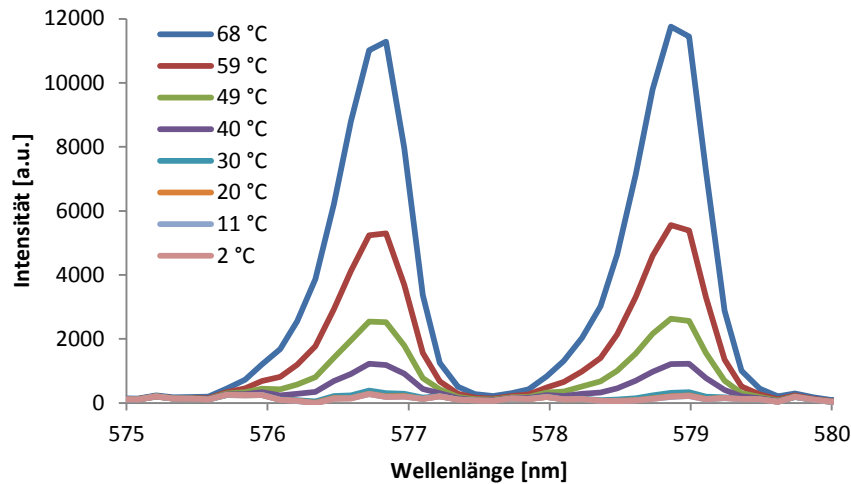


Abbildung 2.7: Quecksilberlinie im Spektrum der modifizierten ENDURA-Lampe abhängig von der Temperatur des Quecksilberreservoirs (cold-spot Temperatur).

Während des Betriebs werden die Glasflansche mit Edelstahl-Blindflanschen verschlossen. Um unnötige Verunreinigungen der Lampenatmosphäre zu vermeiden, ist der gesamte Aufbau derart konzipiert, dass er in eine Handschuhbox eingeschleust werden kann. Das Beladen der Lampe mit Proben findet somit in einer sauberen Argonatmosphäre statt.

Abbildung 2.7 zeigt Spektren der modifizierten ENDURA-Lampe im Bereich zwischen 575 nm und 580 nm abhängig von der Temperatur des Quecksilberreservoirs. In diesem Bereich sind zwei Quecksilberlinien zu beobachten. Die Lampe erwärmt sich während des Betriebs auf über 100 °C. Das Quecksilberreservoir wird durch ein Peltier-element auf eine definierte Temperatur gekühlt. Diese Temperatur bestimmt, wenn das Reservoir der kälteste Punkt der Lampe ist, den Quecksilberpartialdruck innerhalb der Lampe. Die Spektren in Abbildung 2.7 zeigen, dass diese Einstellung des Quecksilberpartialdrucks über die Temperatur des Reservoirs funktioniert, da die Intensität der Quecksilberlinien stark mit dieser Temperatur ansteigt.

Wird zum Betrieb der Lampe ein Druck eingestellt und die Lampe verschlossen, so steigt die Brennspannung nach kurzer Zeit stark an bis das Vorschaltgerät die Lampe nicht mehr betreiben kann. Die Verunreinigungen, die diesen Brennspannungsanstieg verursachen, entstehen entweder durch Ausgasen der sich aufheizenden Oberflächen oder durch Lecks in den Flanschen oder Ventilen. Ein Ausheizen des Systems im Vakuum konnte die Lampenatmosphäre nicht genug verbessern um das Plasma aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grund ist es notwendig die Lampe unter Gasfluss zu betreiben, um die auftretenden Verunreinigungen abzutransportieren. Zum Einstellen

dieses Gasflusses befindet sich sowohl am Pumpanschluss als auch am Gasanschluss jeweils ein Dosierventil. Das Dosierventil auf der Pumpenseite wird auf einen festen Wert eingestellt und ein regelbares Dosierventil auf der Gasanschlusseite stellt den Druck innerhalb der Lampe ein.

Die Methode der Probenalterung mit Hilfe einer modifizierten ENDURA-Lampe weist einige Nachteile auf. Das Ziel der Untersuchungen in dieser Arbeit ist es die Quecksilberaufzehrungsmechanismen in stabförmigen Leuchtstofflampen zu untersuchen. Das erfordert eine Alterung der Proben in einem Plasma, welches den Bedingungen in Stablampen möglichst nahe kommt. Dies ist mit dem ENDURA-System nur begrenzt möglich. So ist z.B. der typische Betriebsdruck der ENDURA mit 0.4 mbar um ca. eine Größenordnung kleiner als in Stablampen. Zusätzlich wirft der Betrieb der Lampe unter Gasfluss weitere Fragestellungen beim Vergleich des Systems mit Stablampen auf, da bereits vorhandene oder während des Betriebs entstehende Verunreinigungen vom Gasfluss abtransportiert werden, was in einer geschlossenen Stablampe nicht der Fall ist. Aufgrund der beschriebenen Probleme wurde die ENDURA für die vorliegende Arbeit nicht als Alterungssystem verwendet.

Alterung beschichteter Glasscherben in 18W-Lampen

Die Alterung der Proben in einer Stablampe entspricht am besten den Bedingungen beim Lampenbetrieb, deshalb wurde ein Verfahren entwickelt mit dem beschichtete Scherben direkt in einer Klarglaslampe gealtert werden können. Als Proben werden Glasscherben einer Größe von etwa 2 cm x 1 cm verwendet. Diese Scherben werden mit Hilfe von Bleiborat in der Lampe fixiert. Bleiborat ist eine Mischung aus PbO und B_2O_3 . Heizt man derartige Mischungen auf, so schmelzen sie und bilden das kristalline Bleitetraaborat ($\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) [39]. Die Kristallstruktur des Bleitetraaborats wurde von Corker und Glazer bestimmt [40]. Insgesamt wurden jeweils zwölf Scherben in einen Lampenkolben geklebt. Bei diesen Lampen wurden an gegenüber liegenden Plätzen jeweils Scherben mit der gleichen Beschichtung befestigt, so dass insgesamt sechs verschiedene Beschichtungen pro Lampe gealtert werden konnten. Der Bereich in der Mitte der Lampe bleibt frei, da das Quecksilber bei der Probenpräparation in diesem Bereich kondensiert wird.

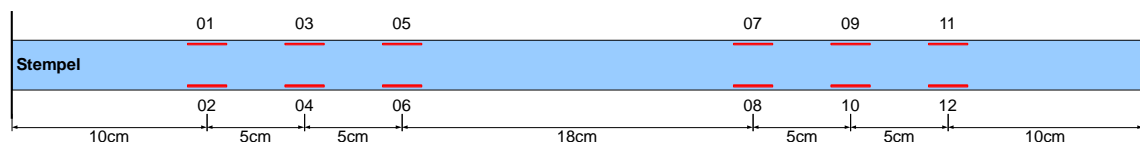


Abbildung 2.8: Skizze der Positionen der in die Lampe geklebten Scherben

Abbildung 2.8 zeigt die Positionen der Proben innerhalb der Lampe. Zum Aufschmelzen des Bleiborats wurde der Glaskolben mit den Proben auf ca. 500 °C aufgeheizt. In einem ersten Schritt wurden die Proben mit ungerader Nummer in den Kolben eingebracht und das Bleiborat aufgeschmolzen. In einem zweiten Prozessschritt wurden die Proben mit gerader Nummer eingebracht und durch einen weiteren Heizprozess im

2. Experimentelles

Kolben fixiert. Nach dem Einkleben der Proben wurden aus den Glaskolben typische 18W-Lampen gebaut. Als Füllgas dient eine 1:1 Gasmischung aus Argon und Krypton. Der Großteil der Oberfläche einer derart hergestellten Lampe besteht aus unbeschichtetem Glas. Aus diesem Grund ist die Quecksilberaufzehrung dieser Versuchslampen sehr hoch, daher wurden die Lampen mit einer sehr großen Quecksilbermenge von 8 mg dosiert.

Abbildung 2.9 zeigt ein Foto eines 1000 h gebrannten Klarglaskolbens mit eingeklebten Scherben (links). Die Vergrauung des Kolbenglases durch Solarisation und Quecksilber-einlagerung ist deutlich zu erkennen. Solarisation beschreibt die Farbänderung von Glas unter der Einwirkung von Strahlung [41]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die beschichteten Scherben weit weniger vergraut sind als das unbeschichtete Kolbenglas. Das rechte Foto in Abbildung 2.9 zeigt eine einzelne eingeklebte Scherbe in der Lampe während des Betriebs. Die blaue Färbung der Entladung ist auf die Emissionslinie des Quecksilbers bei 435.8 nm zurückzuführen [42].

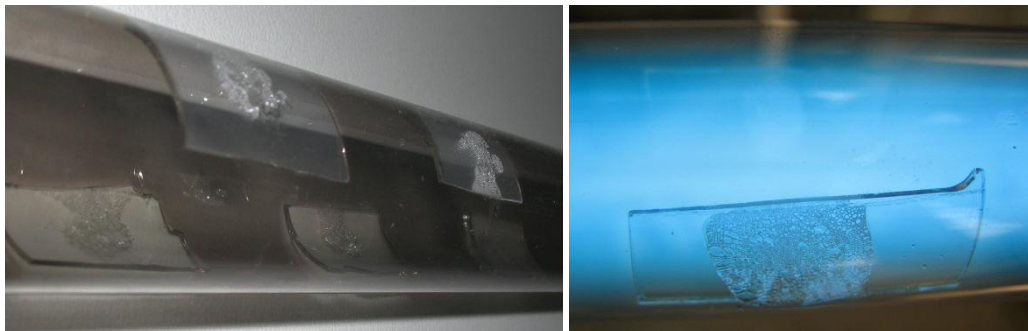


Abbildung 2.9: Foto eines 1000 h gebrannten Lampenkolbens mit eingeklebten Scherben (links) und einer geklebten Scherbe während des Lampenbetriebs (rechts)

Die Alterung verschiedener Scherben in einer 18W-Lampe hat den Vorteil gegenüber der Alterung im ENDURA-System, dass die Entladungsbedingungen nahezu die gleichen wie in einer handelsüblichen Lampe sind. Im Vergleich zu Schutzschichtlampen haben die Scherben, die in einer Lampe altern, den Vorteil, dass sie alle in der gleichen Atmosphäre altern. Dies ist für Schutzschichtlampen nicht der Fall, da unterschiedliche Beschichtungen einen unterschiedlichen Grad an Verunreinigungen verursachen können. Der Vergleich von gleichen Beschichtungen, die einmal als Schutzschichtlampen und parallel dazu in „Scherbenlampen“ gealtert wurden, lässt also Rückschlüsse auf den Einfluss der Verunreinigungen auf die Quecksilberaufzehrung zu.

2.2.3. Probenübersicht

Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht über die untersuchten Beschichtungen. Es handelt sich um Aluminiumoxid- und Titandioxidbeschichtungen, die mit drei unterschiedlichen Verfahren in verschiedenen Schichtdicken aufgetragen wurden. Im Folgenden werden die auf dem Böhmit-Sol basierenden Schichten „Böhmitschichten“ und die auf Al-Alkoxid basierenden Schichten „Alkoxidschichten“ genannt. Dies bedeutet nicht, dass die jeweilige Schicht aus Böhmit bzw. aus Aluminiumalkoxid besteht. Beide Verfahren

führen zu Aluminiumoxidschichten (siehe Kapitel 2.2.1). Zur Bestimmung der Schichtdicken siehe Kapitel 3.1.3 und 3.1.4.

Tabelle 2.1: Übersicht über die untersuchten Beschichtungen

Bezeichnung	Ausgangsmaterial	Beschichtungsmaterial	Herstellungsmethode	Schichtdicke [nm]
AluC01	AluC	Al ₂ O ₃	Beschlammung	530
AluC02	AluC	Al ₂ O ₃	Beschlammung	1100
AluC03	AluC	Al ₂ O ₃	Beschlammung	3200
Bo01	Böhmite	Al ₂ O ₃	Sol-Gel	160
Bo02	Böhmite	Al ₂ O ₃	Sol-Gel	780
Alk01	Al-Alkoxid	Al ₂ O ₃	Sol-Gel	140
AlSput01	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Sputtern	60
AlSput02	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Sputtern	145
TiW74001	TiO ₂ W740	TiO ₂	Beschlammung	240
TiW74002	TiO ₂ W740	TiO ₂	Beschlammung	550
TiW74003	TiO ₂ W740	TiO ₂	Beschlammung	1000
TiSG01	TiO ₂	TiO ₂	Sol-Gel	90
TiSput01	TiO ₂	TiO ₂	Sputtern	145
TiSput02	TiO ₂	TiO ₂	Sputtern	60

Es wurden Schutzschichtlampen mit allen Beschichtungen außer den Sputterbeschichtungen hergestellt. Zur Untersuchung aller Schichten wurden Scherben in verschiedene Lampenkolben desselben Typs geklebt. Diese „Scherbenlampen“ wurden mit sieben verschiedenen Kombinationen aus Scherben unterschiedlicher Beschichtung befüllt. Es wurden jeweils zwei Lampen hergestellt um 100 h und 1000 h alte Beschichtungen zu erzeugen (Tabelle 2.2). Die Nummern für die Positionen in der Lampe beziehen sich auf Abbildung 2.8.

Tabelle 2.2: Übersicht über die Scherbenlampen. Die Nummern bezeichnen die Position der jeweiligen Proben in der Lampe (Abbildung 2.8)

Lampenbezeichnung	01 / 02	03 / 04	05 / 06	07 / 08	09 / 10	11 / 12
SL01	AluC01	AluC02	AluC03	Bo01	Bo02	Alk01
SL02	AlSput01	AlSput02	TiSG01	Bo01	Bo02	Alk01
SL03	AluC01	AluC02	AluC03	AlSput01	AlSput02	Alk01
SL04	TiW74001	TiW74002	TiW74003	TiSG01	TiSput01	TiSput02
SL05	AluC01	AluC02	AluC03	TiW74001	TiW74002	TiW74003
SL06	Bo01	Bo02	Alk01	TiSG01	TiSput01	TiSput02
SL07	AlSput01	AlSput02	Alk01	TiSG01	TiSput01	TiSput02

Aufgrund des Herstellungsprozesses der Scherbenlampen und der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen beschichteten Scherben muss man davon ausgehen, dass sich die Atmosphären der Lampentypen SL01 bis SL07 voneinander unterscheiden. Da es möglich ist, dass diese unterschiedlichen Atmosphären Einfluss auf die Quecksilberaufzehrung haben wurde beim Befüllen der Lampen darauf geachtet, dass

2. Experimentelles

es nicht notwendig ist Scherben aus unterschiedlichen Lampen zu vergleichen. Zum Vergleich der verschiedenen Beschichtungsverfahren (Beschlümmung, Sol-Gel, Sputtern) war es bei den Titandioxidbeschichtungen möglich alle Titandioxidschichttypen in eine Lampe einzubringen (SL04). Bei den Aluminiumoxidbeschichtungen waren dagegen drei verschiedene Lampentypen (SL01 bis SL03) notwendig, um alle Quervergleiche zwischen den unterschiedlichen Beschichtungsmethoden zu gewährleisten. Für jede Beschichtungsmethode wurde dann jeweils ein weiterer Lampentyp gebaut, bei dem Aluminiumoxid- und Titandioxidbeschichtungen, die mit der gleichen Beschichtungsmethode erzeugt wurden, in einem Lampentyp zusammengeführt wurden (SL05 bis SL07).

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Charakterisierung der nicht gealterten Beschichtungen

3.1.1. Lichtmikroskop

Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen

Eine erste Charakterisierung der Schichten erfolgte mit einem Lichtmikroskop Axio Imager.M1M von Carl Zeiss Lichtmikroskopie, Göttingen. Die Abbildungen 3.1, 3.2, 3.3 zeigen Auflichtaufnahmen der AluC-Beschichtungen mit jeweils zwei verschiedenen Vergrößerungen. Bei allen drei Beschichtungen ist in den Bildern mit der stärkeren Vergrößerung zu erkennen, dass sie zum Großteil aus kleinen Partikeln bestehen, die mit dem verwendeten Mikroskop kaum aufgelöst werden können. Zusätzlich sind bei den drei Beschichtungen auch größere Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern zu erkennen.

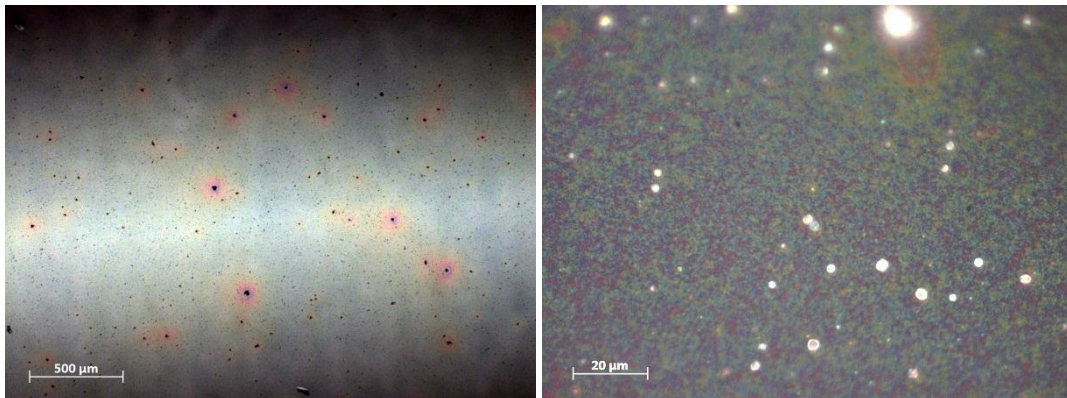


Abbildung 3.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung AluC01

Die Aufnahmen für die dünneren beiden AluC-Beschichtungen (AluC01, AluC02) unterscheiden sich in der stärkeren Vergrößerung nicht erkennbar. Bei den Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung unterscheiden sich die Proben nur durch die Farbe der Aufnahmen. Die Färbung entsteht durch Interferenzeffekte in der Beschichtung, so dass sie ein Hinweis auf die unterschiedliche Dicke der Beschichtungen ist. Mit zunehmender Schichtdicke tritt erst eine blaue, dann eine grüne und schließlich eine rote Färbung auf [43]. Um die einzelnen Partikel scheinen sich also kleine Bereiche mit

3. Ergebnisse und Diskussion

etwas größerer Schichtdicke zu befinden. Die Interferenzeffekte nehmen mit zunehmender Schichtdicke ab [43], so dass sie bei der Beschichtung AluC02 schon weit weniger stark ausgeprägt sind als bei AluC01 und bei AluC03 nicht mehr sichtbar.

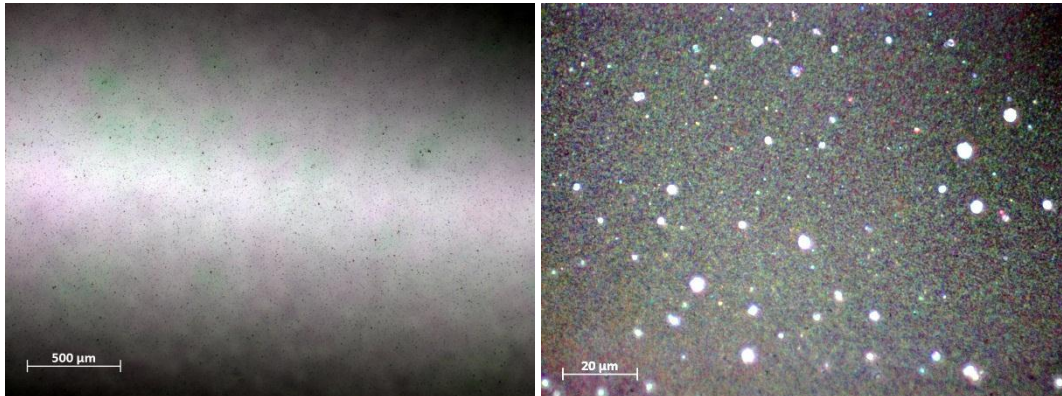


Abbildung 3.2: Lichtmikroskopische Aufnahme der Beschichtung AluC02

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der dicken AluC-Beschichtung (AluC03, Abbildung 3.3) zeigt deutliche Unterschiede zu den beiden dünneren Beschichtungen. Bei der kleineren Vergrößerung fällt auf, dass die Beschichtung von kleinen schwarzen Bereichen durchzogen ist. Bei Betrachtung der Aufnahme mit stärkerer Vergrößerung ist eindeutig zu erkennen, dass es sich bei diesen Bereichen um Risse in der Beschichtung handelt.

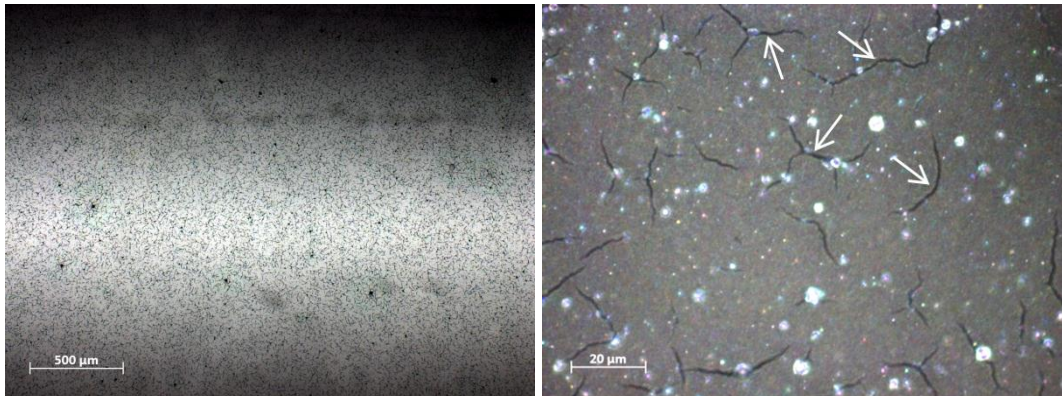


Abbildung 3.3: Lichtmikroskopische Aufnahme der Beschichtung AluC03. In der rechten Aufnahme sind sehr deutliche Risse zu erkennen, die teilweise mit weißen Pfeilen markiert wurden.

Die Risse in der Beschichtung sind mit großer Wahrscheinlichkeit durch den Trocknungsprozess zustande gekommen. Die Aufnahmen gestatten keine Aussage darüber, ob sich die Risse bis zum Glassubstrat ziehen oder ob sie nur oberflächlicher Natur sind.

Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtungen

Abbildung 3.4 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der dünneren auf Böhmit basierenden Beschichtung (Bo01). Die Aufnahmen zeigen eine im Lichtmikroskop nahezu homogene Beschichtung, die durch einige Mikrometer große Partikel unterbrochen

3.1. Charakterisierung der nicht gealterten Beschichtungen

wird. Die blaue Färbung in der Umgebung dieser Partikel weist auf eine kleinere Schichtdicke in der Umgebung dieser Partikel hin.

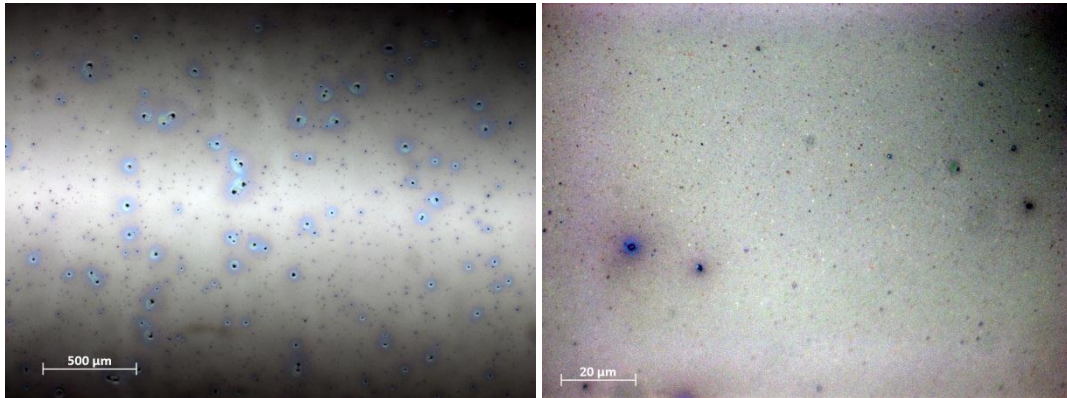


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung Bo01

In Abbildung 3.5 sind zwei lichtmikroskopische Aufnahmen der dickeren auf Böhmit basierenden Beschichtung (Bo02) zu sehen. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Aufnahmen von Bo01. Die unterschiedliche Färbung in den Aufnahmen der beiden Böhmit-Schichten ist darauf zurückzuführen, dass die Dicke der Beschichtung Bo02 deutlich größer ist als die von Bo01.

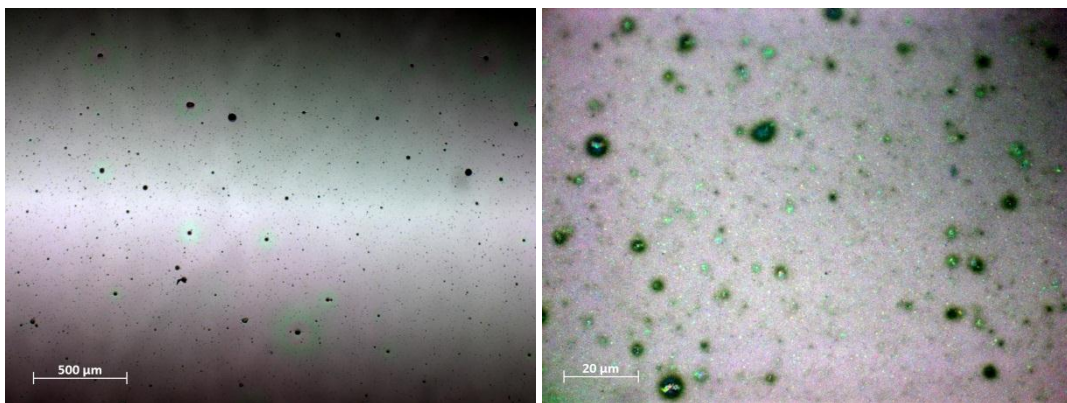


Abbildung 3.5: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung Bo02

Für die auf dem Alkoxid-Sol basierende Beschichtung (Alk01) werden hier keine lichtmikroskopischen Aufnahmen präsentiert, da mit der erreichbaren Vergrößerung so wenig Strukturen zu erkennen waren, dass ein Scharfstellen des Mikroskops nicht möglich war.

Titandioxid-Pulverbeschichtungen

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Titandioxid-Pulverbeschichtungen (Abbildungen 3.6, 3.7, 3.8) zeigen ein ähnliches Bild, wie die Aufnahmen der AluC-Beschichtungen (Abbildungen 3.1, 3.2, 3.3). Eine homogene Beschichtung wird unterbrochen durch einige Mikrometer große Partikel. In der Umgebung dieser Partikel sind Interferenzerscheinungen zu beobachten, die darauf hinweisen, dass die Schichtdicke in der Umgebung der Partikel etwas von der mittleren Schichtdicke abweicht.

3. Ergebnisse und Diskussion

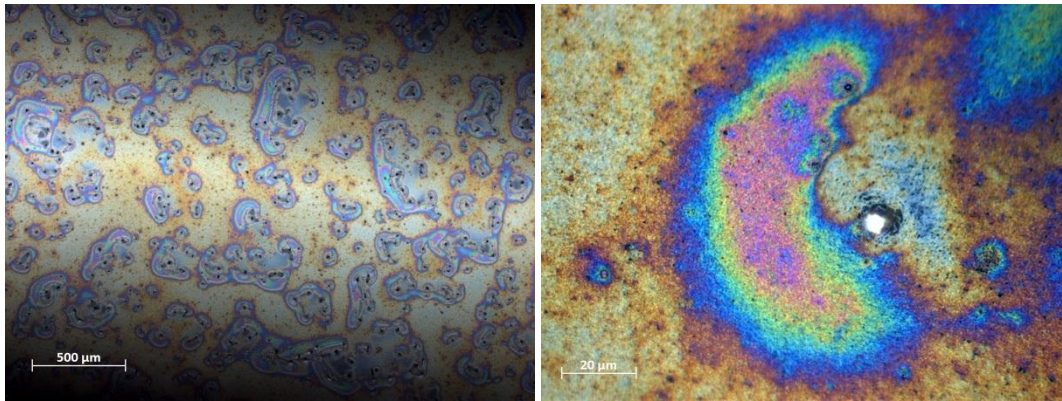


Abbildung 3.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung TiW74001

Die Interferenzerscheinungen sind bei den Titandioxid-Beschichtungen stärker ausgeprägt als bei den Aluminiumoxidbeschichtungen. Das ist auf den höheren Brechungsindex von Titandioxid (Anatas, 2.5) im Vergleich zu γ -Aluminiumoxid (1.7) zurückzuführen [44].

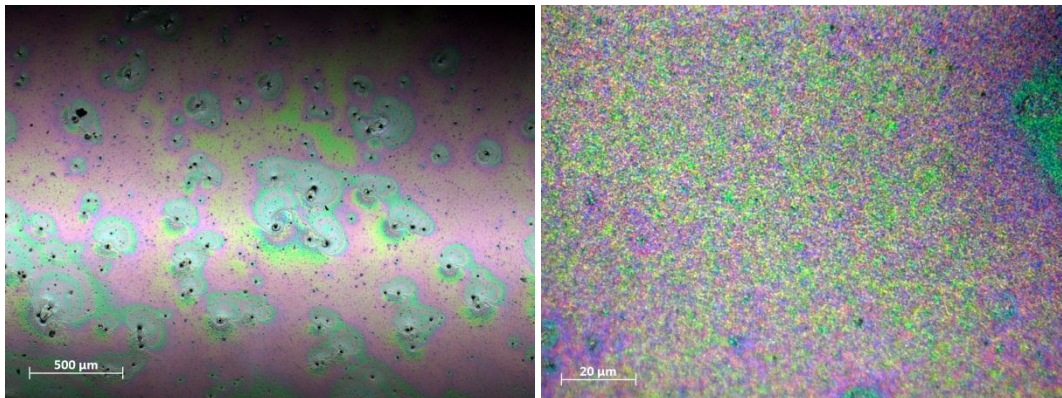


Abbildung 3.7: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung TiW74002

Die Stärke der Interferenzerscheinungen nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, da die relative Schichtdickenänderung in der Umgebung der größeren Partikel mit zunehmender Schichtdicke kleiner wird.

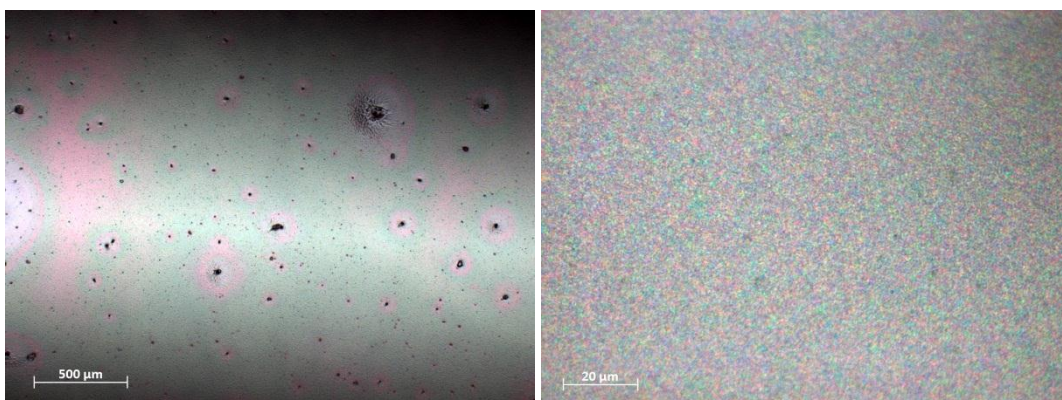


Abbildung 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung TiW74003

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der dicken Titandioxid-Pulverbeschichtung (TiW74003) in Abbildung 3.8 weist im Gegensatz zur Beschichtung AluCO3 (Abbildung 3.3) keine sichtbaren Risse in der Beschichtung auf.

Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung

Die Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung zeigt im Lichtmikroskop (Abbildung 3.9) eine ebene Oberfläche, die durch viele Defekte unterbrochen wird. Bei Betrachtung der Aufnahme mit der höheren Vergrößerung sieht man deutlich, dass es sich bei den Defekten um kreuz- oder sternförmige Risse handelt an deren Rändern sich die Schicht aufwölbt. Das Aufwölben an den Rissen bewirkt starke Interferenzeffekte, die im Lichtmikroskop sehr gut zu erkennen sind.

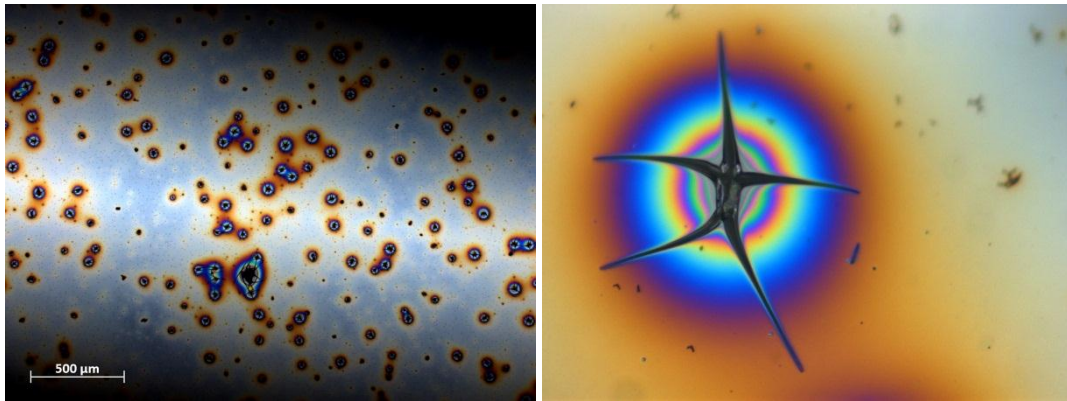


Abbildung 3.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Titandioxid-Sol-Gel-Schicht (TiSG)

3.1.2. Optische Transmission

Abbildung 3.10 zeigt die optische Transmission der Aluminiumoxidschichten. Die Messungen wurden an beschichteten Glasscherben durchgeführt mit einem UV VIS Spektralphotometer Hitachi U 3501, Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan. Gemessen wurde jeweils im Wellenlängenbereich zwischen 400 nm und 900 nm. Die Bestimmung der Transmission der Beschichtungen im UV-Bereich war nicht möglich, da das Glas Substrat im UV stark absorbiert.

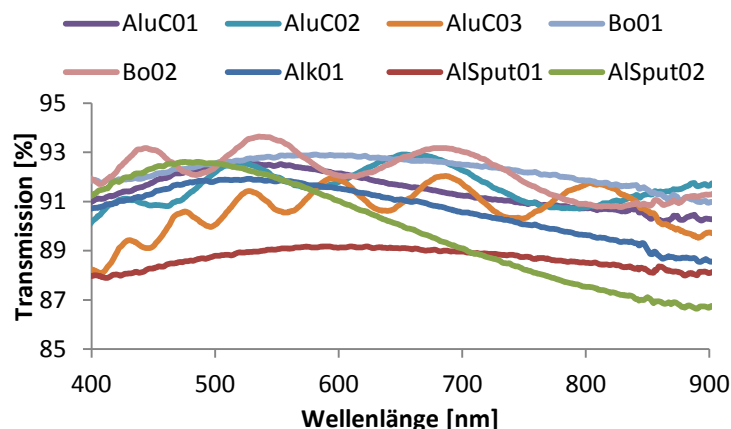


Abbildung 3.10: Optische Transmission der Aluminiumoxidschichten zwischen 400 nm und 900 nm.

Die Charakterisierung der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal für eine Schutzschicht, da diese sichtbares Licht möglichst ungehindert transmittieren sollte, um die Effizienz der Lampe nicht zu verschlechtern.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Schwankungen zwischen den unterschiedlichen Schichten sind klein. Die Transmission ist im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich etwa 90 %. Bei einzelnen Schichten wie z.B. AluCO3 und BoO2 treten Oszillationen in der Transmission auf. Diese erscheinen aufgrund von Interferenzeffekten in den Schichten. Da die Anzahl der Extrema mit der Schichtdicke zunimmt, sind die Oszillationen bei den dicksten Schichten am deutlichsten zu erkennen.

Die optische Transmission der Titandioxidschichten ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Die Transmission der Schichten bewegt sich zwischen 60 % und 90 %. Die bereits beim Aluminiumoxid erwähnten Oszillationen haben hier eine größere Amplitude, die auf den größeren Brechungsindex des Titandioxids zurückzuführen ist. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen in den Abbildungen 3.10 und 3.11. Den Oszillationen ist eine Abnahme der Transmission zu kleinen Wellenlängen hin überlagert. Diese Abnahme ist durch die Absorption des Lichts durch das Titandioxid zu erklären. Anatas hat eine Bandlücke von ca. 3 eV [45]. Dies entspricht einer Wellenlänge von ca. 414 nm, bei der die Absorption einsetzt.

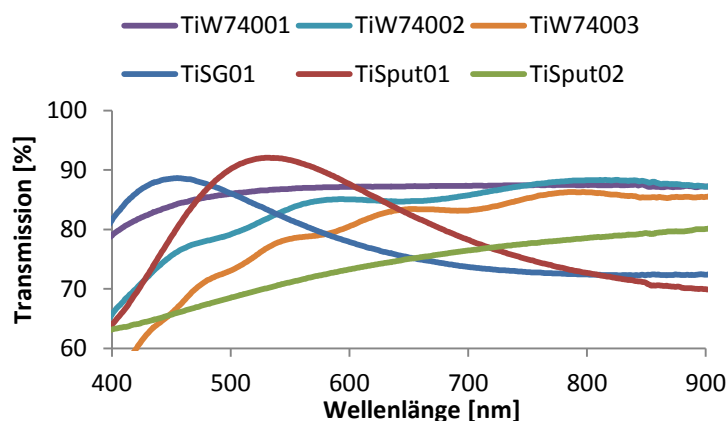


Abbildung 3.11: Optische Transmission der Titandioxidschichten zwischen 400 nm und 900 nm.

Beurteilt man die Eignung der unterschiedlichen Beschichtungen nur auf Grundlagen der Transmissionsmessungen, so weisen die Aluminiumoxidbeschichtungen bessere Eigenschaften als die Titandioxidschichten auf. Zum einen ist die durchschnittliche Transmission im Sichtbaren Bereich bei den Aluminiumoxidschichten höher, was die Lichtausbeute der Lampe erhöht. Zum anderen absorbieren die Titandioxidschichten bereits ab einer Wellenlänge von 414 nm. D.h. dass auch die UV-Strahlung der Entladung absorbiert und nicht zurück ins Plasma remittiert werden kann.

3.1.3. Rasterelektronenmikroskop

Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der Beschichtungen stand ein Elektronenmikroskop DSM 982 GEMINI der Firma LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen, zur Verfügung. Die Proben wurden mit einer dünnen Goldschicht

besputtert, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Alle Aufnahmen wurden mit einem Sekundärelektronen-Detektor erstellt.

Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen

Die Oberflächen der verschiedenen Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen sind auf den elektronenmikroskopischen Aufnahmen kaum voneinander zu unterscheiden. Einzige die dickste Beschichtung (AluC03) fällt aufgrund der Risse auf, die bereits auf den lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 3.3, S. 22) zu sehen waren.

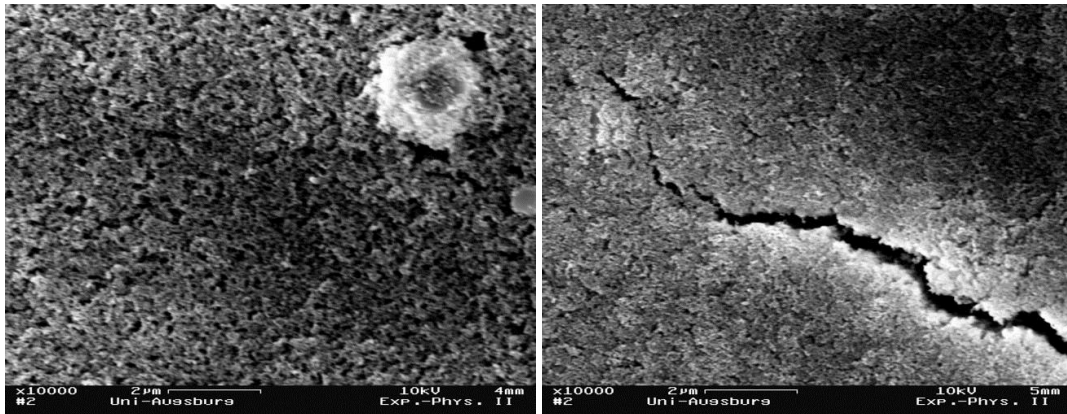


Abbildung 3.12: REM-Aufnahmen der Beschichtungen AluC01 (links) und AluC03 (rechts).

Abbildung 3.12 zeigt zwei REM-Aufnahmen der Beschichtungen AluC01 (links) und AluC03 (rechts). Im rechten Bild ist deutlich einer der Risse zu erkennen. Das linke Bild zeigt die typische Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen. Diese bestehen im Wesentlichen aus kleinen Aluminiumoxidpartikeln.

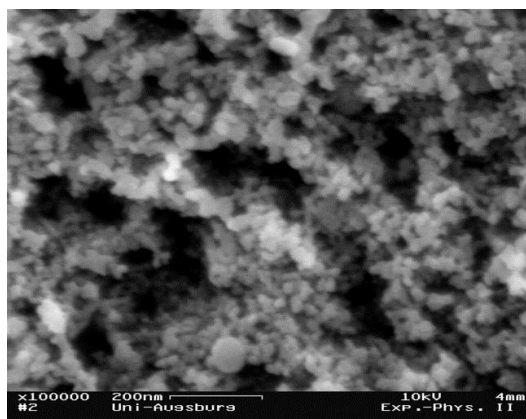


Abbildung 3.13: REM-Aufnahme der Beschichtung AluC01

Abbildung 3.13 zeigt, dass die Partikelgröße sich im Bereich zwischen 10 und 30 nm bewegt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen sehr deutlich, dass die Aluminiumoxidpulverbeschichtungen sehr porös sind. Nur bei der dicksten der drei Beschichtungen (3200 nm) sind sehr deutlich Trocknungsrisse zu beobachten. Dies lässt darauf schließen, dass es ab einer bestimmten Schichtdicke die zwischen der Dicke der mittleren Schicht (1100 nm) und der dicken Schicht (3200 nm) liegt, zu Trocknungsrisen kommt.

3. Ergebnisse und Diskussion

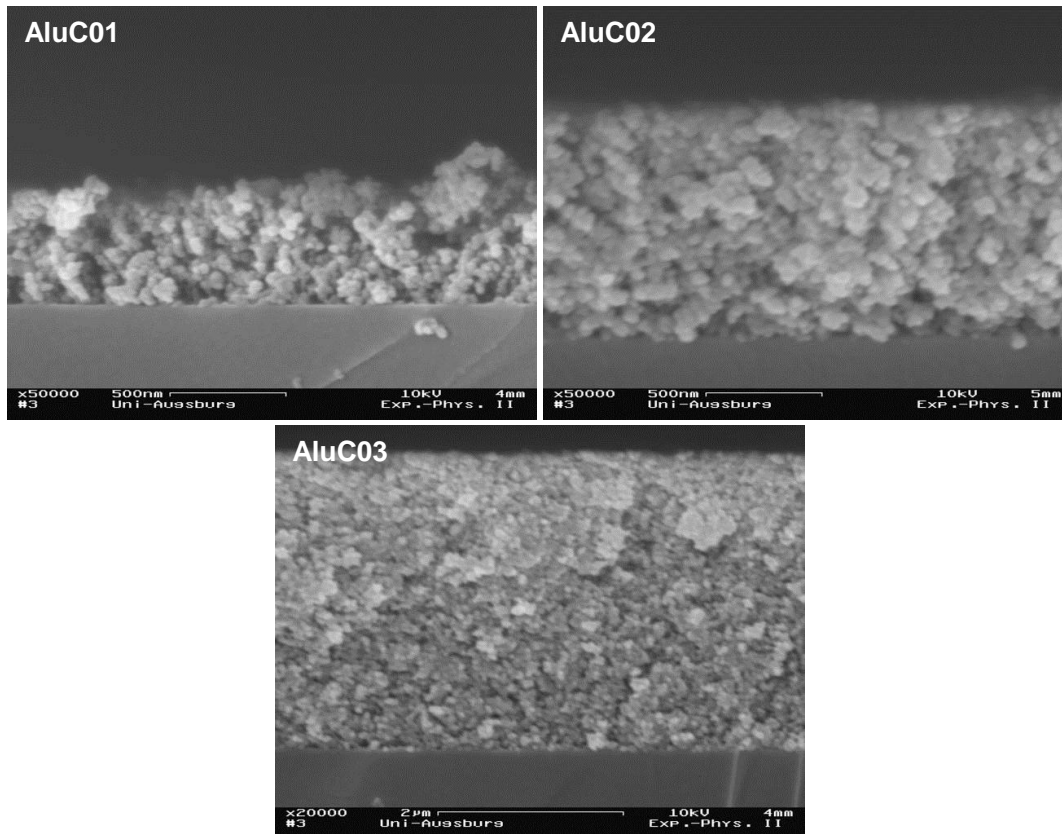


Abbildung 3.14: REM-Querschnittsaufnahmen der Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen AluC01 (links), AluC02 (mitte) und AluC03 (rechts)

Abbildung 3.14 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen der Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen. Diese Aufnahmen wurden an den Kanten von Scherben gemacht, die zu diesem Zweck aus einem beschichteten Glaskolben gebrochen wurden. Die Schichtdicke wurde jeweils an mindestens fünf Stellen gemessen. Der gerundete Mittelwert der gemessenen Schichtdicken beträgt für AluC01 530 nm, für AluC02 1100 nm und für AluC03 3200 nm.

Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtungen

Die Oberfläche der dickeren auf Böhmit basierenden Beschichtung Bo02 ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 3.15 zu sehen. Diese Aufnahmen stehen stellvertretend auch für die dünnere Schicht Bo01, da beide Beschichtungen die gleiche Oberflächenmorphologie aufweisen.

3.1. Charakterisierung der nicht gealterten Beschichtungen

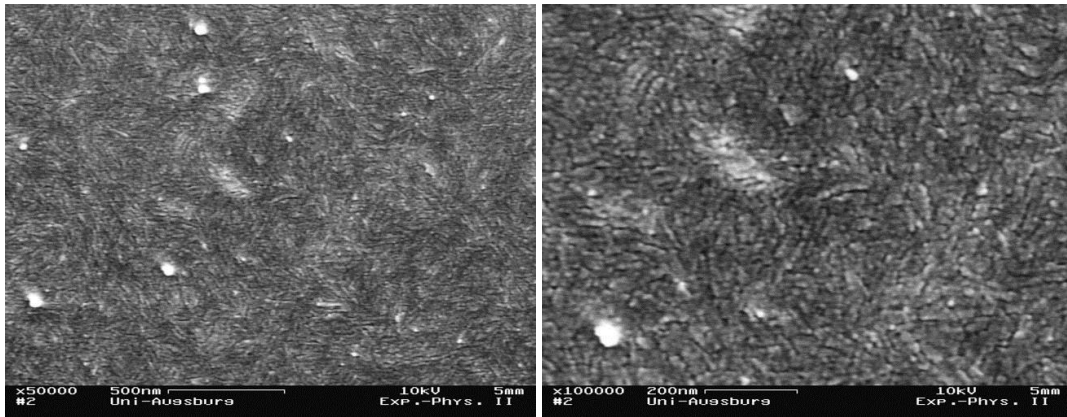


Abbildung 3.15: REM-Aufnahme der dickeren auf Böhmit basierenden Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtung (Bo02)

Im Vergleich zu den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen ist das Porenvolumen der Sol-Gel-Beschichtungen wesentlich kleiner. Erst bei einer 100.000fachen Vergrößerung sind kleine, regelmäßig über die Oberfläche verteilte Risse zu erkennen. Die Breite der Risse ist kleiner als 10 nm.

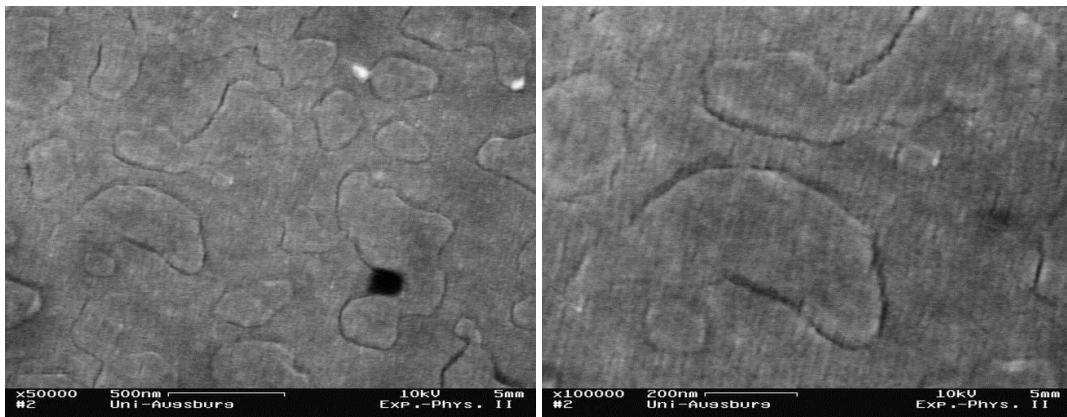


Abbildung 3.16: REM-Aufnahme der auf Aluminium-Alkoxid basierenden Beschichtung (Alk01)

REM-Aufnahmen der auf Aluminium-Alkoxid basierenden Beschichtung sind in Abbildung 3.16 gezeigt. Die Oberfläche der Beschichtung scheint noch dichter zu sein als die Oberfläche der auf Böhmit basierenden Beschichtungen. Es sind inselartige Strukturen zu erkennen. Der schwarze Fleck im linken Teil von Abbildung 3.16 scheint ein Messartefakt zu sein.

3. Ergebnisse und Diskussion

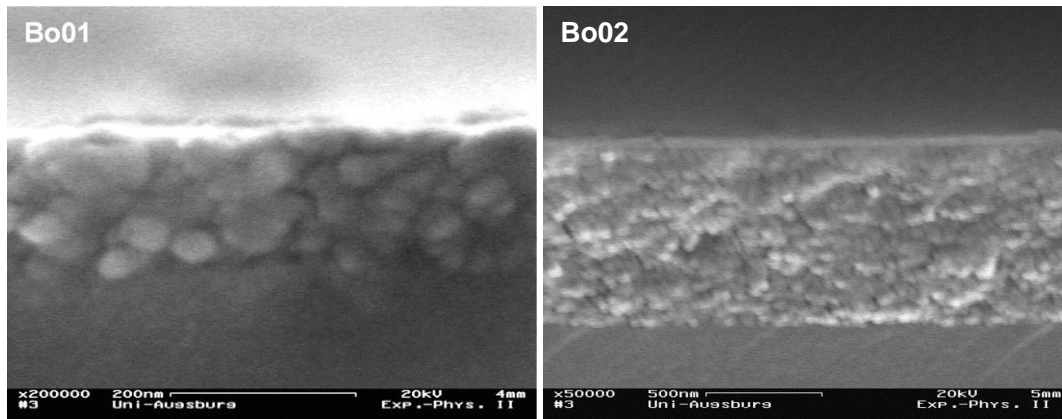


Abbildung 3.17: REM-Querschnittsaufnahmen der Aluminiumoxid-Sol-Gel-Schichten Bo01 (links) und Bo02 (rechts)

Zusätzlich zu den REM-Querschnittsaufnahmen in Abbildung 3.18 wurden weitere Aufnahmen angefertigt und die Schichtdicke ausgemessen. Der gerundete Mittelwert ergibt 160 nm für Bo01 und 780 nm für Bo02.

Aluminiumoxid-Sputterschichten

Die Oberflächenmorphologie der zwei unterschiedlich dicken Aluminiumoxid-Sputterschichten unterscheidet sich nicht erkennbar. Abbildung 3.18 zeigt exemplarisch zwei Aufnahmen der dünneren Schicht (AlSput01).

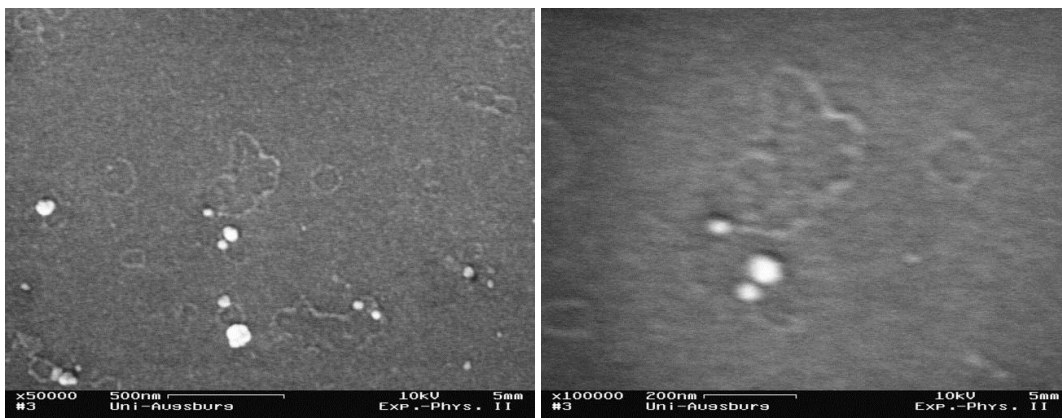


Abbildung 3.18: REM-Aufnahmen der dünneren Aluminiumoxid-Sputterschicht (AlSput01)

Die Aufnahmen zeigen eine geschlossene Schicht, deren Körnung nicht mehr aufgelöst wird. Auf der Schicht befinden sich geschlossene Figuren aus kleinen Partikeln. Die Aluminiumoxid-Sputterschichten sind so dünn, dass es nicht möglich war Querschnittsaufnahmen der Beschichtungen anzufertigen. Beim Anfertigen der Querschnittsaufnahmen treten trotz der aufgetragenen Goldschichten noch Aufladungseffekte auf. Dies erschwert das Erstellen von Querschnittsaufnahmen insbesondere bei sehr dünnen Schichten. Erfahrungsgemäß wird die Bestimmung der Schichtdicke sehr schwierig, wenn die Schichten dünner als 150 nm sind. Die Aluminiumoxid-Sputterschichten scheinen folglich dünner als 150 nm zu sein. Die Bestimmung der Schichtdicke für diese Beschichtungen findet sich in Kapitel 3.1.4.

Titandioxid-Pulverbeschichtungen

Die Morphologie der Oberflächen der drei Titandioxid-Pulverbeschichtungen konnte im Rasterelektronenmikroskop nicht unterschieden werden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 3.19 exemplarisch nur zwei REM-Aufnahmen der dicksten Titandioxid-Pulverbeschichtung gezeigt.

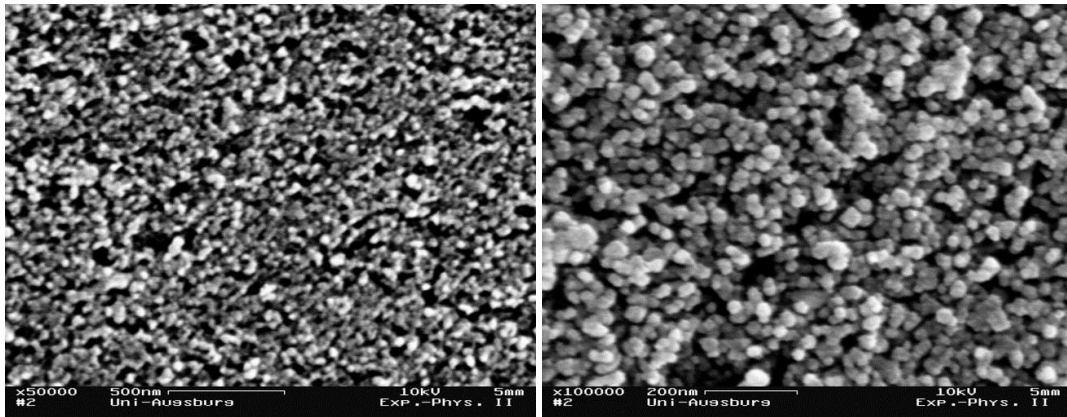


Abbildung 3.19: REM-Aufnahmen der dicksten Titandioxid-Pulverbeschichtung (TiW74003)

Die Partikel sind etwas größer als die Aluminiumoxidpartikel in Abbildung 3.13. Die Titandioxid-Pulverbeschichtungen sind im Vergleich zu den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen gleichmäßiger. Bei den Titandioxidpartikeln findet weniger Agglomeration statt und sie verteilen sich ebenermäßiger auf dem Glassubstrat.

3. Ergebnisse und Diskussion

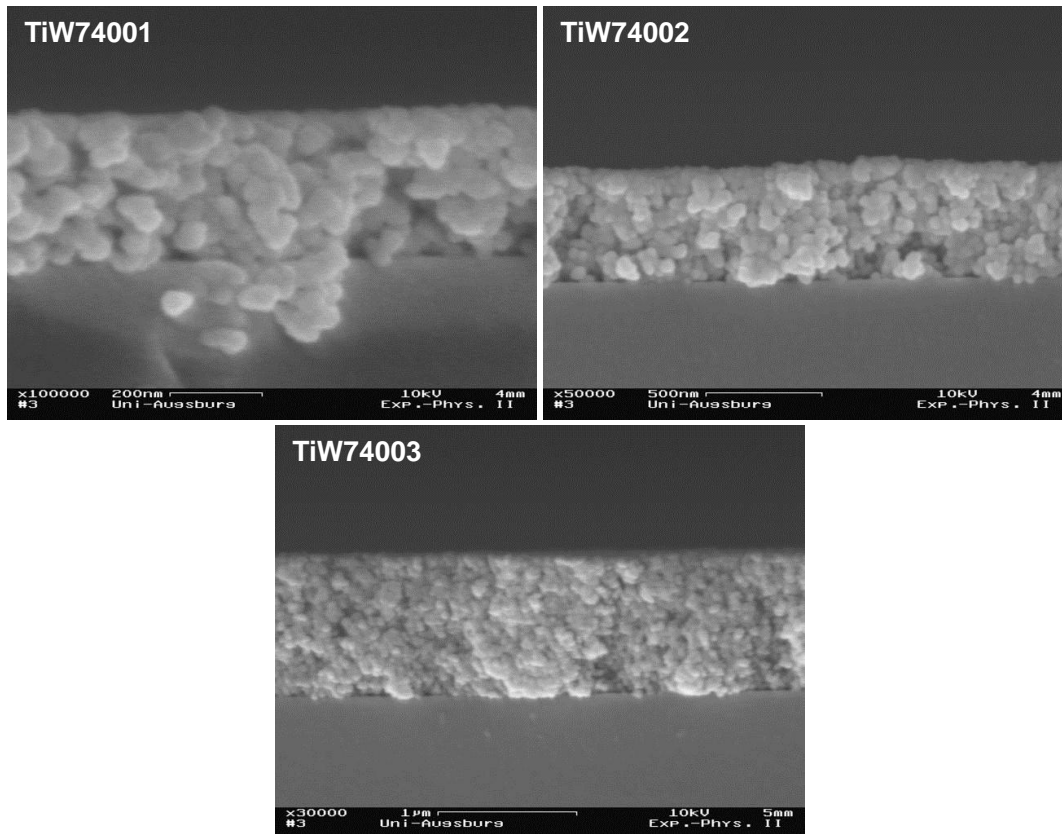


Abbildung 3.20: REM-Querschnittsaufnahmen der Titandioxid-Pulverbeschichtungen TiW74001 (links), TiW74002 (mitte) und TiW74003 (rechts)

Die Auswertung mehrerer REM-Querschnittsaufnahmen wie sie in Abbildung 3.20 gezeigt sind ergibt eine gerundete Schichtdicke von 240 nm für TiW74001, 550 nm für TiW74002 und 1000 nm für TiW74003.

Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung

Die REM-Aufnahmen der Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung (Abbildung 3.21) zeigen ein ähnliches Bild wie es bereits im Lichtmikroskop (Abbildung 3.9) zu sehen war. Die sternförmigen Risse sind deutlich leichter als solche zu erkennen, da die im Lichtmikroskop auftretenden Interferenzeffekte im Elektronenmikroskop nicht auftreten.

3.1. Charakterisierung der nicht gealterten Beschichtungen

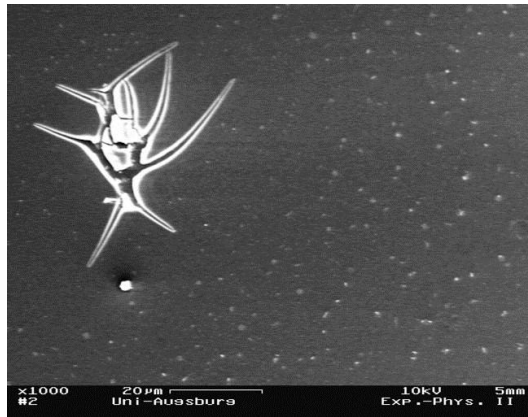


Abbildung 3.21: REM-Aufnahme der Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung (TiSG01)

Abbildung 3.22 zeigt zwei weitere REM-Aufnahmen der Titandioxid-Sol-Gel-Schicht mit höherer Vergrößerung. Die Schicht bedeckt das Substrat gleichmäßig. Sie ist bedeckt von Partikel mit einer Größe zwischen 100 und 200 nm. Diese sind gleichmäßig über die Schicht verteilt und bedecken wenige Prozent der Oberfläche.

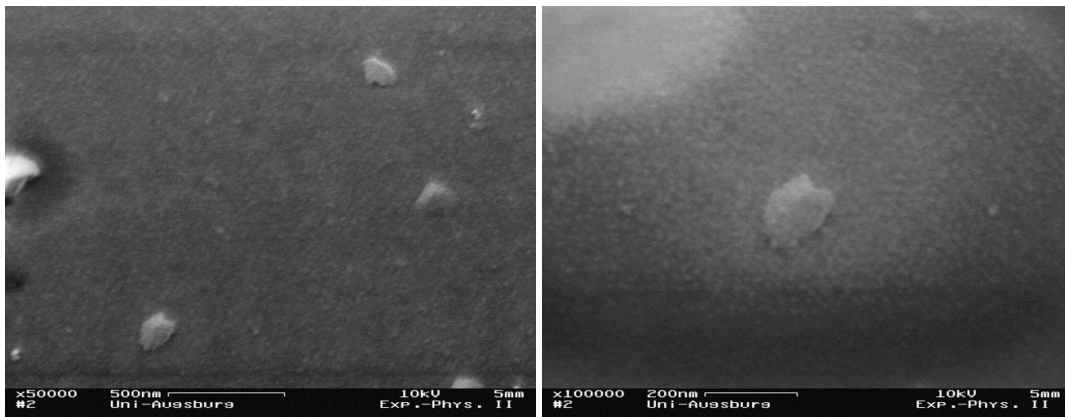


Abbildung 3.22: REM-Aufnahmen der Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung (TiSG01)

Das Anfertigen von Querschnittsaufnahmen war für diese Beschichtungen, wie bereits bei den Aluminiumoxid-Sputterschichten nicht möglich. Aus diesem Grund wird auch für diese Beschichtung angenommen, dass sie eine Dicke von weniger als 150 nm aufweist. Die Bestimmung der Schichtdicke folgt in Kapitel 3.1.4.

Titandioxid-Sputterschichten

REM-Aufnahmen der dünneren Titandioxid-Sputterschicht (TiSput02) sind in Abbildung 3.23 gezeigt. Es ist eine leicht gekörnte Oberfläche zu erkennen auf der sich ringartige Strukturen befinden. REM-Aufnahmen der dickeren Schicht zeigen ein ähnliches Bild.

3. Ergebnisse und Diskussion

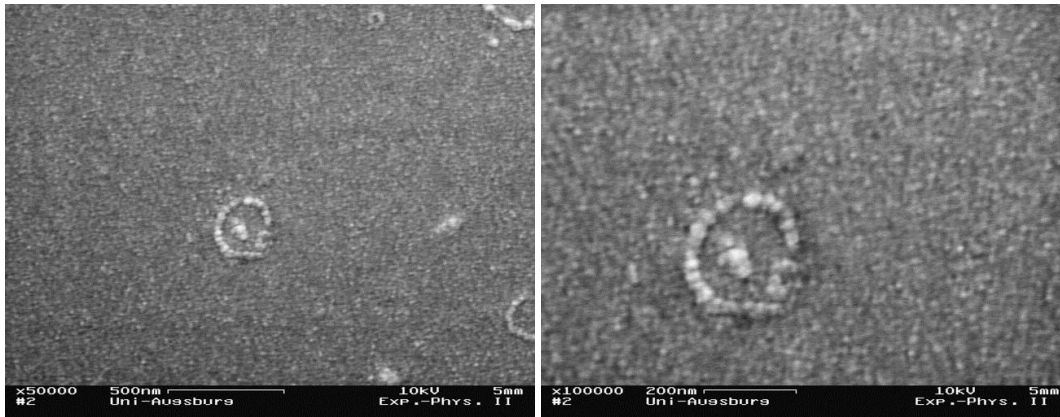


Abbildung 3.23: REM-Aufnahmen der dünneren Titandioxid-Sputterschicht (TiSput02)

Bei den Titandioxid-Sputterschichten war es ebenfalls nicht möglich REM-Querschnittsaufnahmen anzufertigen, weswegen eine Schichtdicke von kleiner als 150 nm angenommen werden kann.

3.1.4. Schichtdicke

Die Schichtdicken der meisten Beschichtungen konnten durch die Vermessung von REM-Querschnittsaufnahmen bestimmt werden. Die Sputterschichten, die Alkoxid-Schicht und die Titandioxid-Sol-Gel-Schicht waren allerdings zu dünn, um verwertbare Querschnittsaufnahmen zu erstellen. Zur Bestimmung der Dicke dieser Schichten wurde ein Profilometer bzw. die Transmissionsmessungen verwendet.

Profilometer

Zur Schichtdickenbestimmung der Sputter-Beschichtungen stand ein Dektak 8 der Firma Veeco, Plainview, New York, zur Verfügung. Dieses Profilometer arbeitet mit einer Diamantspitze, die mit definierter Kraft über die Probe geführt wird. Zur Präparation einer messbaren Kante wurde bei den Sputterproben ein Teil der Oberfläche vor dem Beschichtungsprozess mit einem Kohlenstofffilm beschichtet. Nach dem Sputterprozess wurde der Kohlenstofffilm mit Aceton abgelöst. Es ergibt sich eine scharfe Kante für die Profilometermessung. Die Werte in Tabelle 3.1 sind gerundete Mittelwerte aus mindestens fünf Messungen.

Tabelle 3.1: Schichtdicken der Sputterschichten

Beschichtung	AlSput01	AlSput02	TiSput01	TiSput02
Schichtdicke [nm]	60	145	145	60

Bei den beiden auf Alkoxid basierenden Beschichtungen (Alk01, TiSG01) konnten im REM ebenfalls keine Querschnittsaufnahmen angefertigt werden. Für die Vermessung mit dem Profilometer konnten keine messbaren Kratzer erzeugt werden.

Transmissionsmessungen

Da eine Bestimmung der Schichtdicke der Schichten Alk01 und TiSG01 weder im REM noch mit dem Profilometer möglich war, wurde die Transmission der Beschichtungen gemessen. Die Transmission setzt sich aus der Transmission des Glassubstrats und der Transmission der jeweiligen Beschichtung zusammen. Durch Interferenzen des mehrfach innerhalb der Probe reflektierten Lichts entstehen Oszillationen in der Transmissionskurve (Abbildung 3.24).

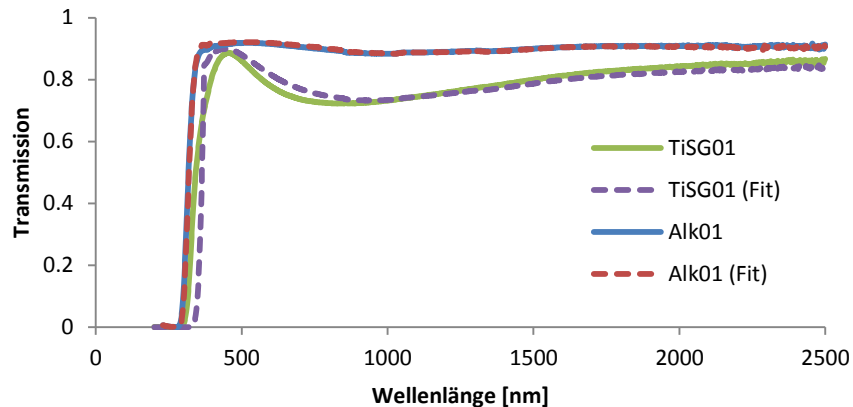


Abbildung 3.24: Transmission der Schichten TiSG01 (grün) und Alk01 (blau) mit den zugehörigen Fits (lila bzw. rot gestrichelt).

Die Amplitude der Oszillation ist bei der Aluminiumoxidschicht deutlich kleiner als bei der Titandioxidschicht, da der Brechungsindex von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.7) kleiner ist als der von Anatas (2.52) [44]. Zum Anpassen der Kurven wurde die Gleichung von Swanepoel verwendet [46]. Zusätzlich wurde die Transmission des Glases berücksichtigt, die separat gemessen wurde. Beim Titandioxid war es außerdem notwendig die Absorption zu berücksichtigen. Dazu wurden die Daten von DeVore verwendet [47]. Diese Daten wurden für die Rutil-Modifikation des Titandioxids ermittelt. Da es sich bei der Schicht TiSG01 um die Anatas-Modifikation handelt, ergeben sich Abweichungen zwischen der Transmissionskurve und der theoretischen Kurve, die im Bereich der einsetzenden Absorption bei ca. 280 nm am größten sind. Aus der Anpassung der Kurven ergibt sich eine Schichtdicke von ca. 140 nm für die Aluminiumoxidschicht und ca. 90 nm für die Titandioxidschicht.

Zusammenfassung der Schichtdicken

Die Schichtdicken der verschiedenen Beschichtungen und die jeweilige Methode, die zur Bestimmung verwendet wurde, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Schichtdicken der Verschiedenen Beschichtungen

Beschichtung	Schichtdicke [nm]	Methode
AluC01	530	REM
AluC02	1100	REM
AluC03	3200	REM
Bo01	160	REM
Bo02	780	REM
Alk01	140	Transmission
AlSput01	60	Profilometer
AlSput02	145	Profilometer
TiW74001	240	REM
TiW74002	550	REM
TiW74003	1000	REM
TiSG01	90	Transmission
TiSput01	145	Profilometer
TiSput02	60	Profilometer

3.1.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Das Field Emission Electron Microscope JEM-2100F der Firma JEOL GmbH, Eching, wurde verwendet, um Aufnahmen der beiden Metalloxidpulver anzufertigen, die als Ausgangsstoff für die aufgeschlammten Beschichtungen gedient haben.

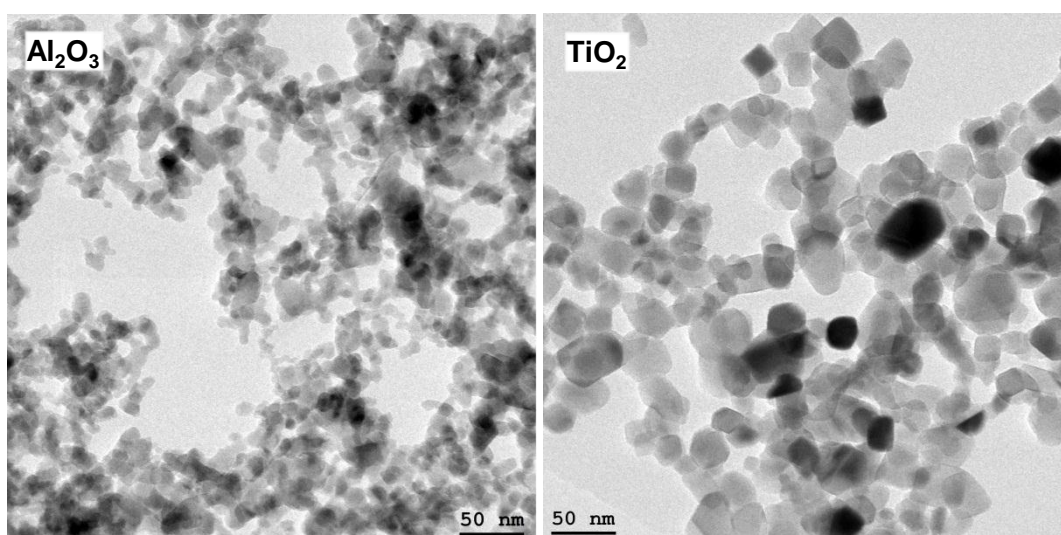


Abbildung 3.25: TEM-Aufnahmen der Metalloxidpulver, die zur Herstellung der aufgeschlammten Beschichtungen verwendet wurden.

Die Pulver wurden in destilliertem Wasser suspendiert und anschließend auf einen Kohlenstofffilm aufgebracht, der von einem Kupfergitter gestützt wurde. Nach dem Trocknen der Proben liegen die Partikel in einer dünnen Schicht auf dem Kohlenstoff-

film. Abbildung 3.25 zeigt TEM-Aufnahmen der beiden Metalloxidpulver. Der Kontrast der Partikel zum Kohlenstofffilm ist beim Titandioxid, aufgrund der größeren Atommasse des Titans, stärker als beim Aluminiumoxid. Das Aluminiumoxidpulver besteht aus kleineren Partikeln als das Titandioxidpulver, in Übereinstimmung mit den Herstellerangaben. Für das Aluminiumoxid wird eine mittlere Primärkorngröße von 13 nm, für das Titandioxid von 21 nm angegeben. Eine Auswertung der Titandioxidpartikelgröße aus mehreren Aufnahmen ergibt einen mittleren Partikeldurchmesser von 23 ± 9 nm in Übereinstimmung mit der Herstellerangabe. Aufgrund des schlechteren Kontrasts bei den Aluminiumoxidpartikeln konnte deren Größe nicht ausgewertet werden.

3.1.6. Röntgenbeugung

Titandioxidpulver

Zur Bestimmung der prozentualen Anteile der Anatas- und der Rutil-Phase in dem für die Schlämmschichten verwendeten Titandioxidpulver wurde eine Röntgenbeugungsmessung an der eingetrockneten Suspension durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 3.26 (blau) dargestellt. Zusätzlich zur Messung sind der Untergrund (schwarz), der Anatasanteil (rot) und der Rutilanteil (grün) eingezeichnet. Der Untergrund bildet einen sehr breiten Reflex, der auf das amorphe Glassubstrat zurückzuführen ist. Reflexe von beiden Titandioxidphasen sind deutlich zu erkennen. Die Messung wurde mit der Software PowderCell ausgewertet. Die Auswertung ergab einen Anatasanteil von ca. 85%-Vol. und dementsprechend einen Rutilanteil von ca. 15%.

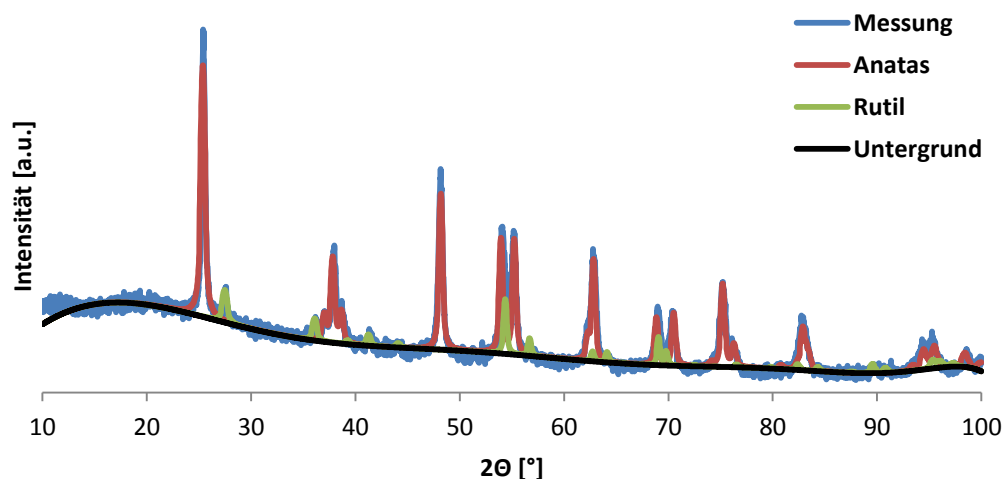


Abbildung 3.26: Röntgendiffraktogramm (blau) des Titandioxidpulvers. Eingezeichnet sind die Untergrundkorrektur (schwarz), der Anatasanteil (rot) und der Rutilanteil (grün)

Titandioxid-Sputterschichten

Die Phasenbestimmung für die Titandioxid-Sputterschichten war an den entsprechenden Proben nicht möglich, da die Schichten mit 60 nm bzw. 145 nm zu dünn für die Messung in θ - θ -Geometrie waren. Dünnschichtmethoden konnten ebenfalls nicht

3. Ergebnisse und Diskussion

angewendet werden, da die Krümmung des Glassubstrats zu stark war. Daher wurden zur Bestimmung der Titandioxid-Phase planare Objektträger mit ca. 650 nm dicken Schichten versehen und mit Röntgenbeugung vermessen. Abbildung 3.27 zeigt das Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Sputterschicht (grün), der Schicht nach zusätzlichem Ausheizen für 3 h bei 450 °C (blau) und die Positionen der Reflexe für die Anatas-Modifikation von Titandioxid.

Die Messung der nicht nachbehandelten Beschichtung zeigt nur einen breiten Reflex, der auf eine amorphe Titandioxidschicht hinweist. Da ein Diffraktogramm eines leeren Glassubstrats sehr ähnlich aussieht, kann nicht entschieden werden ob die Schicht zu dünn ist, um definierte Röntgenreflexe zu zeigen oder ob die Schicht tatsächlich röntgenamorph ist. Aus diesem Grund wurde die Schicht für 3 h bei 450 °C ausgeheizt und erneut vermessen. Das resultierende Diffraktogramm zeigt erneut einen sehr ähnlichen, breiten Reflex wie die unbehandelte Probe. Zusätzlich sind allerdings klar definierte Reflexe zu erkennen, die sehr gut zu den Reflexpositionen der Anatas-Referenz passen. Da durch das Heizen der Beschichtung eine Anatasschicht hergestellt werden kann, muss das Titandioxid direkt nach dem Sputterprozess als amorphe Titandioxidbeschichtung vorliegen.

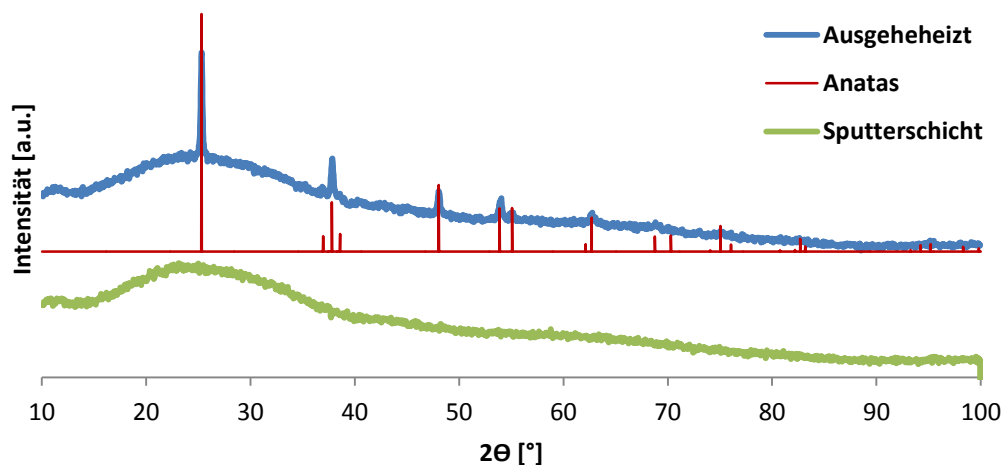


Abbildung 3.27: Röntgendiffraktogramm einer Titandioxid-Sputterschicht. Zu sehen ist eine Messung ohne Nachbehandlung der Schicht (grün), eine Messung nach Ausheizen der Schicht für 3 h bei 450 °C (blau) und die Positionen der Reflexe für die Anatas-Modifikation (rot).

Wie im Abschnitt 2.2.2 erläutert werden die Sputterschichten zur Alterung in einen Klarglaskolben eingeklebt. Zum Aufschmelzen des Glaslots, welches als Kleber verwendet wird, werden die Glaskolben mit den einzuklebenden Scherben auf ca. 520 °C aufgeheizt. Ebenso werden die Kolben beim Lampenbauprozess erneut auf ca. 400 °C aufgeheizt. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Titandioxid-Sputterschichten in der Anatas-Modifikation vorliegen, wenn der Alterungsprozess beginnt.

3.1.7. Rutherford Rückstreuungsspektrometrie

Von allen Beschichtungen wurden im ungebrannten Zustand RBS-Spektren aufgenommen. Bei den Aluminiumoxidbeschichtungen sind in Abbildung 3.28 stellvertretend für alle Aluminiumoxidbeschichtungen die Spektren der Pulverbeschichtungen abgebildet. Folgende Elemente sind zu erkennen. Von hoher zu niedriger Energie geordnet ist die erste Kante dem Barium-Anteil im Glas zuzuordnen. Die zweite Kante die bei AluCO3 bereits vom Aluminiumanteil der Beschichtung verdeckt wird vom Calcium im Glas verursacht. Direkt an die Ca-Kante schließt sich eine Struktur an, die aus der Überlagerung der Siliziumkante und des Aluminium-Peaks bzw. -Plateaus besteht. Ist die Aluminium-Siliziumstruktur schmal genug, so ist im Anschluss daran die Natriumkante zu sehen. Daran schließt sich die Sauerstoffkante an. Dünne Schichten haben im RBS-Spektrum die Form eines Peaks. Je dicker die Beschichtung wird desto mehr verbreitert sich dieser Peak aufgrund inelastischer Streuprozesse zu einem Plateau. Dies erklärt die Verbreiterung der Aluminium-Siliziumstruktur mit zunehmender Schichtdicke. Die Intensität des RBS-Signals nimmt bei geringen Energien sehr stark zu. Aufgrund inelastischer Streuprozesse ist die Energie der He-Ionen geringer je tiefer sie in die Probe eindringen. Da der Streuquerschnitt für He-Ionen mit abnehmender Energie zunimmt, muss auch die Anzahl der He-Ionen, die in tiefen Schichten der Probe gestreut werden zunehmen.

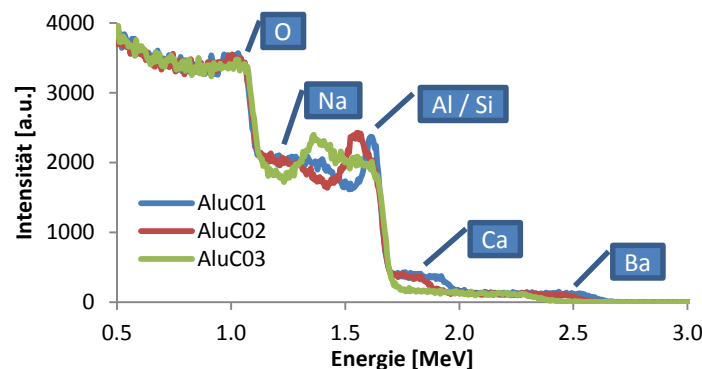


Abbildung 3.28: RBS-Spektren der Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen AluCO1 (blau), AluCO2 (rot) und AluCO3 (grün). Den einzelnen Strukturen der Spektren sind die jeweiligen Elemente zugeordnet, die den Strukturen zugrunde liegen.

Die RBS-Spektren der Titandioxid-Pulverbeschichtungen sind in Abbildung 3.29 zu sehen. Die Substratbestandteile sind bei den TiO_2 -Schichten die gleichen wie bei den Al_2O_3 -Schichten. Im Gegensatz zum Aluminiumsignal überlagert das Signal des Titans aufgrund der höheren Masse nicht mit der Siliziumkante. Bei den unterschiedlich dicken Titandioxidbeschichtungen ist zu erkennen wie sich der Titanpeak mit zunehmender Schichtdicke immer mehr zu einem Plateau verbreitert.

3. Ergebnisse und Diskussion

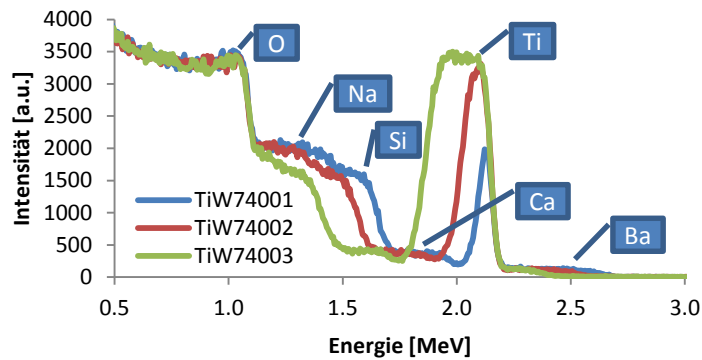


Abbildung 3.29: RBS-Spektren der Titandioxid-Pulverbeschichtungen TiW74001 (blau), TiW74002 (rot) und TiW74003 (grün). Den einzelnen Strukturen der Spektren sind die jeweiligen Elemente zugeordnet, die den Strukturen zugrunde liegen.

Zur Auswertung der RBS-Messungen wurde die Software RUMP® verwendet. Die genaue Anpassung der Messungen durch die Simulation eines Schichtmodells ist extrem wichtig, um bei den gebrannten Lampen entscheiden zu können ob sich das Quecksilber noch in der Beschichtung oder bereits im Glas befindet. Das Schichtmodell besteht für die Beschichtungen, die der Entladung noch nicht ausgesetzt wurden aus zwei Schichten. An der Oberfläche befindet sich die Metalloxidbeschichtung, die aus Sauerstoff und Aluminium bzw. Titan besteht. Die Dicke dieser Schicht wird durch die Breite des Al- bzw. Ti- Peaks bestimmt. Darunter befindet sich das Glassubstrat das aus Si, Na, Ca besteht Ba. Eventuelle weitere Glasbestandteile konnten im RBS nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 3.3: Auflistung der Schichtdicken und der Dichte bzw. Porosität der Beschichtungen

Schicht	Atomare Flächen- dichte der Beschich- tung [10^{15} cm^{-2}]	Schicht- dicke [nm]	Dichte [g/cm ³]	Porosität
AluC01	1300	530	0.833	0.77
AluC02	2500	1100	0.785	0.79
AluC03	5400	3200	0.570	0.85
Bo01	900	160	1.926	0.48
Bo02	4500	780	1.957	0.47
Alk01	1450	140	3.507	0.05
AlSput01	450	60	2.458	0.34
AlSput02	1200	145	2.822	0.24
TiW74001	800	240	1.478	0.63
TiW74002	1950	550	1.557	0.61
TiW74003	4200	1000	1.838	0.53
TiSG01	650	90	3.193	0.19
TiSput01	1060	145	3.207	0.19
TiSput02	390	60	2.826	0.28

Nach Erstellen dieses Schichtmodells ist es möglich die Flächendichte der Beschichtungsatome anzugeben. Im Vergleich mit den durch andere Methoden bestimmten

Schichtdicken lässt sich damit nach Gleichung 2.4 die Porosität der Beschichtungen berechnen (Tabelle 3.3). Zur Berechnung der Porosität nach Gleichung 2.4 wurden folgende Werte benutzt: eine molare Masse von 102,0 g/mol für Aluminiumoxid und von 79,9 g/mol für Titandioxid und eine Dichte von 3,7 g/cm³ für Al₂O₃ und von 3,9 g/cm³ für TiO₂. Die Anzahl der Atome pro Formeleinheit beträgt beim Aluminiumoxid fünf und beim Titandioxid drei. Die Pulverbeschichtungen AluC und TiW740 weisen eine sehr hohe Porosität zwischen 53 % und 85 % auf. Die auf Böhmit basierenden Sol-Gel-Schichten sind etwas dichter. Die Titandioxid-Sol-Gel-Schicht ist mit einer Porosität von 19 % deutlich dichter. Die Aluminiumalkoxid basierte Schicht hat eine extrem kleine Porosität von nur 5 % und ist damit dichter als die Sputterschichten. Diese haben für Aluminiumoxid eine Porosität von ca. 24 % bzw. 34 %, während sie für die Titandioxidschichten bei ca. 19 % bzw. 28 % liegt.

3.2. 18W-Schutzschichtlampen

3.2.1. Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektrometrie (CVAAS)

Die nasschemische Präparation der Lampen mit anschließender CVAAS-Messung ermöglicht Aussagen über die Quecksilbermengen, die in der Lampenbeschichtung der Bereiche L01, L02, L04 und L05 gebunden werden (siehe Abbildung 2.1). Die Quecksilbermenge im Bereich L03 setzt sich zusammen aus dem in der Beschichtung gebundenen Quecksilber sowie dem freien Quecksilber aus der gesamten Lampe, das in diesem Bereich kondensiert wurde. Alle Messwerte sind in Anhang A aufgeführt. Betrachtet man die Summe aller Quecksilbermengen und bildet für jede Brenndauer den Mittelwert über alle zehn Lampen so ergibt sich nach 100 h ein Wert von 2.02 mg ± 10 %, nach 1000 h ein Wert von 1.92 mg ± 17 % und nach 2000 h ein Wert von 1.80 mg ± 11 %. Die Lampen wurden nominell jeweils mit 2.5 mg dosiert. Die Dosierung erfolgte als stabiles Amalgam auf einem Edelstahlband. Zur Freisetzung des Quecksilbers aus diesem Amalgam muss es auf ca. 900 °C erhitzt werden. Eine Menge von nur rund zwei Milligramm nach einer Brenndauer von 100 h deutet darauf hin, dass möglicherweise nicht das gesamte Quecksilber aus dem Amalgam freigesetzt wird. Auffällig ist außerdem, dass die detektierte Quecksilbergesamtmenge mit der Brenndauer sinkt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das Quecksilber mit der Zeit im Glas gebunden wird und auf diese Weise nicht mehr von der CVAAS-Methode nachgewiesen werden kann. Die Präparation der Lampenabschnitte für die Messung erfolgt mit Salpetersäure, die sowohl elementares als auch oxidisches Quecksilber löst. Die Säure ist jedoch nicht in der Lage das Lampenglas zu lösen. Die Kaltdampfatomabsorptionsspektrometrie kann nur das in der Beschichtung gebundene Quecksilber nachweisen. Von 100 h nach 1000 h bzw. von 1000 h nach 2000 h wird in der ganzen Lampe folglich jeweils ca. 0.1 mg Quecksilber im Glas gebunden.

In der folgenden Diskussion werden nur die Werte aus den Lampenbereichen L02 und L04 (Abbildung 2.1) betrachtet, da hier die gebundenen Quecksilbermengen unabhängig von Wendeleinflüssen nachgewiesen werden können. Die Quecksilber-

3. Ergebnisse und Diskussion

konzentration wird über diese beiden Bereiche gemittelt. In Abbildung 3.30 sind die Ergebnisse der CVAAS-Messungen der Schutzschichtlampen nach 100 h, 1000 h und nach 2000 h dargestellt. Man beachte die logarithmische Skala. Die Fehlerbereiche geben den Fehler der Analyse an. Fehler, die durch die Präparation entstehen werden nicht berücksichtigt, da diese schlecht zu quantifizieren sind.

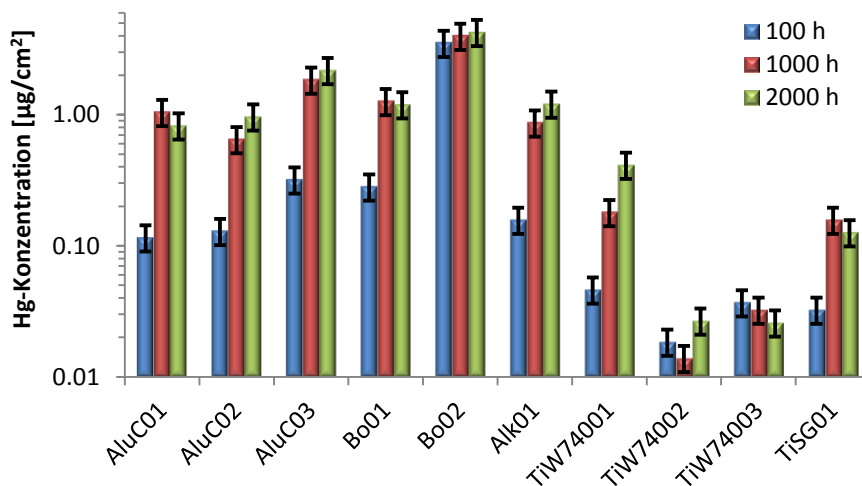


Abbildung 3.30: Gemittelte Konzentration der Bereiche L02 und L04 ermittelt durch CVAAS-Messungen an den 18W-Schutzschichtlampen nach 100 h, 1000 h und 2000 h. Die Konzentration des gebundenen Quecksilbers ist logarithmisch aufgetragen. Die Fehlerbereiche geben die Unsicherheit der CVAAS-Analyse an.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass durch die Präparation zusätzliche Unsicherheiten den tatsächlichen Fehler vergrößern. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die CVAAS keine zerstörungsfreie Methode ist. Für die Werte nach 100 h, 1000 h und 2000 h wurden folglich jeweils drei Lampen mit der gleichen Beschichtung gebaut und nach der entsprechenden Brenndauer analysiert. Der Lampenbauprozess bringt zusätzliche Unsicherheiten mit sich. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen nimmt die Konzentration des gebundenen Quecksilbers mit ansteigender Brenndauer zu. Die dickere der beiden auf dem Böhmit-Sol basierenden Schichten (Bo02) hat mit deutlichem Abstand die größte Quecksilberaufzehrung. Bei den Titandioxidschichten konnten nur sehr geringe Quecksilbermengen am Rande der Nachweisgrenze gemessen werden. Sowohl bei den Aluminiumoxidpulverbeschichtungen als auch bei den Böhmitschichten zeigt sich eine Zunahme der Quecksilbermenge mit wachsender Schichtdicke. Bei den Titandioxidschichten hat die dünnste Pulverbeschichtung (TiW74001) den größten Verbrauch.

Quecksilberkonzentration nach 100 h Brenndauer

Betrachtet man die 100 h-Werte (Abbildung 3.30, blau), so erkennt man, dass die Quecksilberkonzentration bei den Aluminiumoxidbeschichtungen jeweils mit der Schichtdicke zunimmt. Dies ist sowohl bei den Pulverbeschichtungen als auch bei den

Sol-Gel-Beschichtungen der Fall. Bei den Titandioxid-Pulverbeschichtungen ist dieser Trend nicht zu erkennen. Die Werte sind bei letzteren Lampen allerdings so nah an der Nachweisgrenze, dass keine zuverlässige Aussage möglich ist.

Auffällig ist der Wert von $3,55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ für die dickere auf Böhmit basierende Beschichtung (Bo02). Da dieser Wert mehr als um einen Faktor zehn von den anderen Werten nach 100 h Stunden abweicht, ist davon auszugehen, dass bei dieser Lampe ein Quecksilberaufzehrungsprozess auftritt, der bei den anderen Beschichtungen weit weniger stark ausgeprägt ist. Möglicherweise wird das Quecksilber durch Wasser aus der Beschichtung gebunden (siehe Kapitel 3.2.3).

Vergleicht man die Werte der Aluminiumoxidbeschichtungen mit den Titandioxidbeschichtungen, so fällt auf, dass bei den TiO_2 -Beschichtungen sehr viel weniger Quecksilber in der Beschichtung gebunden ist. Die Mengen des in den Titandioxidbeschichtungen gebundenen Quecksilbers sind so klein und einander so ähnlich, dass eine Diskussion von Unterschieden an dieser Stelle nicht möglich ist.

Quecksilberkonzentration nach 1000 h Brenndauer

Bei den gebundenen Quecksilbermengen nach 1000 h Brenndauer zeichnet sich ein etwas anderes Bild ab. Die Beschichtung Bo02 fällt wieder durch eine sehr große Hg-Konzentration auf. Die relative Zunahme fällt im Vergleich zu den übrigen Beschichtungen allerdings klein aus. Die Lampen mit der Bo02-Beschichtung waren nach 1000 h bereits quecksilberarm, d.h. die Menge des freien Quecksilbers war bereits so klein, dass die Entladung nicht mehr die typische bläuliche Färbung einer Quecksilberentladung aufwies, sondern die rötliche Farbe einer Edelgasentladung. Die maximale Quecksilberaufzehrung war in diesem Fall also fast schon erreicht.

Der Trend, dass mit dickerer Beschichtung des gleichen Typs die gebundene Quecksilbermenge zunimmt, ist nur noch für die beiden Böhmit basierten Schichten zu beobachten. Bei den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen (AluC01-03) stellt sich nach 1000 h die mittlere Beschichtung als diejenige mit der geringsten Hg-Aufzehrung heraus. Im Rahmen des Fehlers ist es allerdings nicht auszuschließen, dass auch hier die Hg-Menge mit der Schichtdicke zunimmt.

Bei den Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtungen weisen Bo02 und Alk01 eine in der Beschichtung gebundene Quecksilbermenge auf, die in der gleichen Größenordnung wie bei den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen liegt.

Die Titandioxidbeschichtungen weisen nach 1000 h deutlich kleinere Hg-Konzentrationen auf als die Aluminiumoxidbeschichtungen. Die mittlere und die dicke Titandioxid-Pulverbeschichtung (TiW74002, TiW74003) zeigen auch nach 1000 h Quecksilbermengen, die nahe an der Nachweisgrenze liegen. Die dünne Pulverbeschichtung (TiW74001) und die Sol-Gel-Beschichtung (TiSG01) haben nach 1000 h eine moderate Menge Quecksilber von $0,18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bzw. $0,16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ in der Beschichtung

3. Ergebnisse und Diskussion

gebunden. Obwohl diese beiden Beschichtungen die dünnsten Titandioxidbeschichtungen sind weisen sie nach 1000 h die höchsten Quecksilberwerte auf.

Quecksilberkonzentration nach 2000 h Brenndauer

Die bei geringerer Brenndauer aufgetretenen Trends setzen sich weiter fort. Die gebundene Hg-Menge nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Die Ausnahme dazu ist die dünnste der Titandioxid-Pulverbeschichtungen.

3.2.2. Rutherford Rückstreupektrometrie

Die Ergebnisse der CVAAS-Messungen geben keinen Aufschluss darüber ob das Quecksilber an der Beschichtungs Oberfläche, in der gesamten Beschichtung oder im Glas gebunden ist. Aus diesem Grund wurden die Proben zusätzlich mit Rutherford Rückstreupektrometrie (RBS) untersucht. Die Proben für diese Untersuchungen wurden jeweils aus dem in Abbildung 2.1 skizzierten Teil von Bereich L02 entnommen.

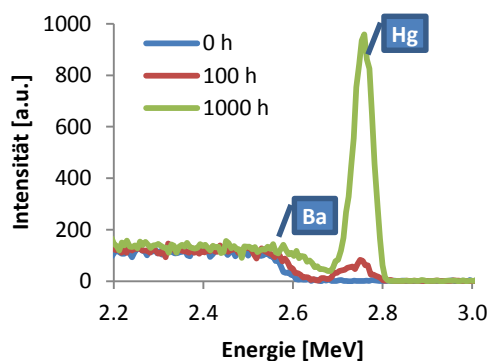


Abbildung 3.31: RBS-Spektren der Alkoxid-basierten Beschichtungen (Alk01) nach 0 h (blau), 100 h (rot) und 1000 h (grün) Brenndauer

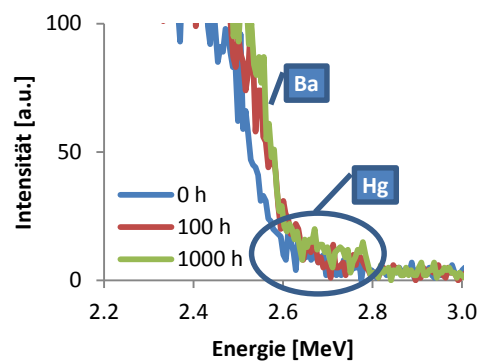


Abbildung 3.32: RBS-Spektren der Titandioxid-Pulverbeschichtungen (TiW74002) nach 0 h (blau), 100 h (rot) und 1000 h (grün) Brenndauer

Die oben gezeigten Abbildungen zeigen exemplarisch Ausschnitte aus den RBS-Spektren der Beschichtungen Alk01 und TiW74002 nach 0 h, 100 h und 1000 h Brenndauer. Die Ausschnitte sind so gewählt, dass das Quecksilbersignal gut sichtbar ist. Die Spektren der Alkoxid-basierten Beschichtung (Alk01) in Abbildung 3.31 zeigen mit zunehmender Brenndauer einen größer werdenden Hg-Peak. Die Beschichtung ist jedoch so dünn, dass in diesem Fall nicht unterschieden werden kann zwischen einer hohen Quecksilberkonzentration an der Oberfläche oder einer niedrigeren Quecksilberkonzentration, die gleichmäßig über die Beschichtung vorhanden ist.

Abbildung 3.32 zeigt Ausschnitte der Spektren der mittleren Titandioxid-Pulverbeschichtung (TiW74002) nach 0 h, 100 h und 1000 h. Das Quecksilbersignal ist hier sehr viel kleiner als bei Alk01 und ändert sich nur sehr wenig mit zunehmender Brenndauer. Bei der Beschichtung TiW74002 die mit ca. 550 nm deutlich dicker ist als Alk01 (ca. 140 nm) kann man eindeutig sehen, dass sich das Quecksilber gleichmäßig verteilt in der gesamten Beschichtung befindet. Der markierte Bereich in dem sich das

Quecksilbersignal befindet erstreckt sich über eine Energiebreite von ca. 0.2 MeV. Dies ist etwa doppelt so viel wie bei der Beschichtung Alk01. Würde sich das Quecksilber bei der Probe TiW74002 in Abbildung 3.32 nur an der Oberfläche der Beschichtung befinden, so wäre ein Peak bei ca. 2.77 MeV. Zu niedrigerer hin Energie würde sich dann ein Abfall der Intensität auf null zeigen wie es in Abbildung 3.31 der Fall ist. Das Quecksilbersignal bildet allerdings ein gleichmäßiges Plateau, was darauf schließen lässt, dass es gleichmäßig in der Beschichtung verteilt ist.

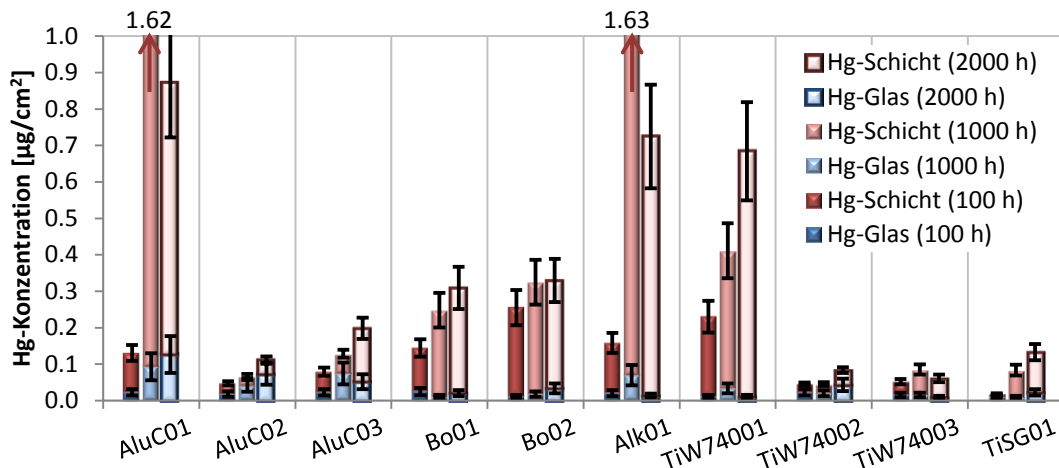


Abbildung 3.33: Hg-Konzentration in der Schicht (rot) und im Glas (blau) für die jeweilige Beschichtung nach 100 h (links), 1000 h (mitte) und 2000 h Brenndauer (rechts).

In Anhang A befindet sich eine Tabelle mit den Ergebnissen der RBS-Messungen. Diese sind außerdem in Abbildung 3.33 aufgeführt. Aufgetragen sind die Hg-Konzentrationen im Glas (blau) und in der Schicht (rot) nach jeweils 100 h, 1000 h und 2000 h Brenndauer. Im Allgemeinen nimmt die gebundene Quecksilbermenge im Rahmen des Fehlers mit der Brenndauer zu. Zwei Ausnahmen bilden die dünne Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung (AluC01) und die Aluminiumalkoxidbeschichtung. Diese weisen nach 1000 h den größten Quecksilberverbrauch auf. Bei den Pulverbeschichtungen fällt auf, dass jeweils die dünnste Beschichtung die größte Hg-Konzentration aufweist, während diese von der mittleren zur dicksten Beschichtung wieder zunimmt.

3.2.3. Emissionsspektroskopie

Bisher wurden nur Messungen zum Quecksilbernachweis präsentiert. Verunreinigungen in der Lampenatmosphäre wie z.B. Wasser können jedoch als Reaktionspartner für Quecksilber dienen und auf diese Weise zur Quecksilberaufzehrung beitragen. Zur qualitativen Bestimmung des Wassergehalts in der Lampenatmosphäre wurde die Emissionsspektroskopie wie in Kapitel 2.1.6 beschrieben durchgeführt. In den folgenden Abbildungen (Abbildung 3.34 bis Abbildung 3.37) ist jeweils die Intensität der Wasserstofflinie über der Kolbentemperatur im Bereich der Entladung aufgetragen.

Abbildung 3.34 zeigt diese Auftragung für die Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen. Bei diesen Messungen steigt das Wasserstoffsignal bis zum Ende der Messung an. Das

3. Ergebnisse und Diskussion

bedeutet, dass über den ganzen Messzeitraum Wasserstoff freigesetzt wird. Für jeweils eine Brenndauer wird das Signal von der dünnsten Beschichtung (AluC01) zur dicksten Beschichtung (AluC03) immer größer. Als Quelle für den Wasserstoff wird Wasser innerhalb der Lampe angenommen, das in der Entladung dissoziiert. Das mit der Schichtdicke ansteigende Wasserstoffsignal ist ein Hinweis darauf, dass das Wasser aus der Beschichtung freigesetzt ist. Die Pulverbeschichtungen werden mittels einer wässrigen Suspension aufgebracht, deren flüssige Anteile zum größten Teil während eines Ausheizschrittes entfernt werden. Das γ -Aluminiumoxid neigt dazu an der Oberfläche Hydroxygruppen anzulagern [48,49,50,51]. Diese können bei den während der Messung auftretenden Temperaturen ebenfalls zum Teil freigesetzt werden. Zusätzlich kann während des Lampenbetriebs auch Wasser aus dem Glas freigesetzt werden [52,53].

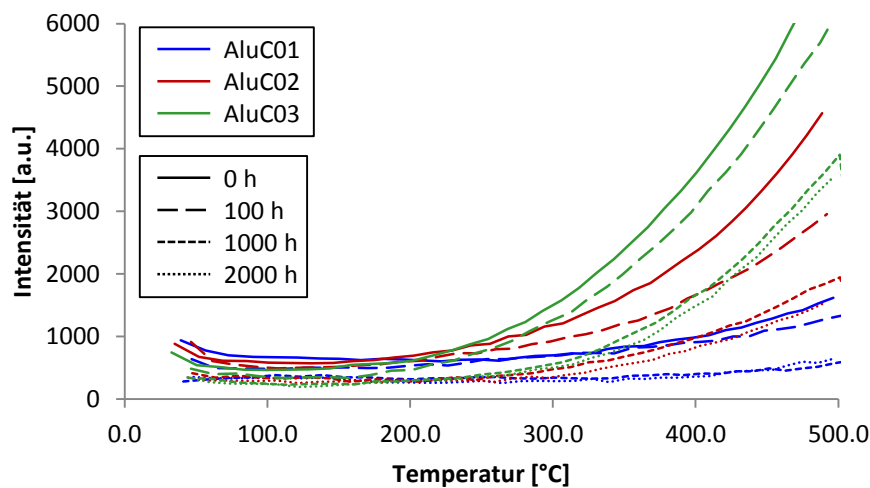


Abbildung 3.34: Intensität der Wasserstofflinie der Schutzschichtlampen mit Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen AluC01 (blau), AluC02 (rot) und AluC03 (grün) nach einer Brenndauer von 0 h (—), 100 h (— —), 1000 h (---) und 2000 h (.....).

Die Messungen zeigen, dass Wasser und Hydroxygruppen durch das Ausheizen beim Lampenbau nicht vollständig aus der Beschichtung entfernt werden. Je dicker die Beschichtung ist, desto größer ist die effektive Oberfläche im Inneren der Lampe. Folglich binden die dickeren Beschichtungen mehr Wasser als die dünneren. Würde das Wasser hauptsächlich aus dem Lampenglas freigesetzt werden, so würde man für dickere Schichten ein kleineres Wasserstoffsignal erwarten. Da dies nicht der Fall ist, liegt die Vermutung nahe, dass der Großteil des nachgewiesenen Wasserstoffs aus den Beschichtungen freigesetzt wird.

Betrachtet man jeweils einen Beschichtungstyp, so erkennt man, dass das Wasserstoffsignal bis 1000 h bei zunehmender Brenndauer abnimmt. Dies bedeutet entweder, dass es einen Mechanismus in der Lampe gibt, der Wasser in der Lampe derart bindet, dass es durch Erhitzen auf bis zu 500 °C nicht mehr als Wasser freigesetzt werden kann oder, dass der Wasserstoff während des Betriebs in das Lampenglas diffundiert. Dieser Prozess scheint nach einer Brenndauer von 2000 h fast

vollendet zu sein, da sich das Wasserstoffsignal von 1000 h nach 2000 h nur noch geringfügig ändert.

Die Graphen in Abbildung 3.35 zeigen das Wasserstoffsignal der Aluminiumoxid-Sol-Gel-Schichten nach verschiedenen Brenndauern. Auffällig ist das sehr starke Signal der dickeren auf Böhmit basierenden Beschichtung Bo02 nach 0 h Brenndauer. Dieses erreicht bei 480 °C einen Wert von über 30 000 und ist somit um mehr als einen Faktor zehn größer als die entsprechenden Werte der andern Sol-Gel-Beschichtungen.

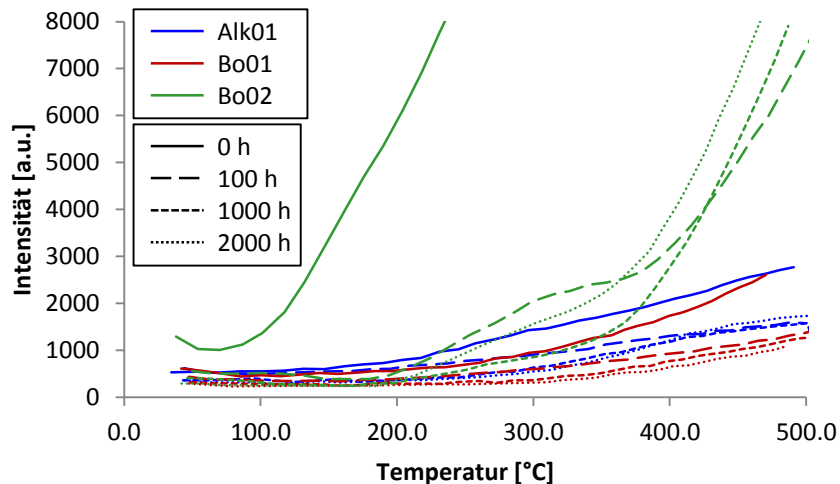


Abbildung 3.35: Intensität der Wasserstofflinie der Schutzschichtlampen mit Aluminiumoxid-Sol-Gel-Schichten Alk01 (blau), Bo01 (rot) und Bo02 (grün) nach einer Brenndauer von 0 h (—), 100 h (— —), 1000 h (---) und 2000 h (.....)

Das Wasserstoffsignal nimmt bei dieser Beschichtung sehr stark mit zunehmender Brenndauer ab. Dies ist wieder ein starker Hinweis darauf, dass der Wasserstoff im Laufe des Lampenbetriebs gebunden wird oder ins Glas diffundiert. Die dünne auf Böhmit basierende Schicht und die auf dem Al-Alkoxid basierende Schicht zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Wieder bestätigt sich die Abnahme des Wasserstoffsignals mit zunehmender Brenndauer.

3. Ergebnisse und Diskussion

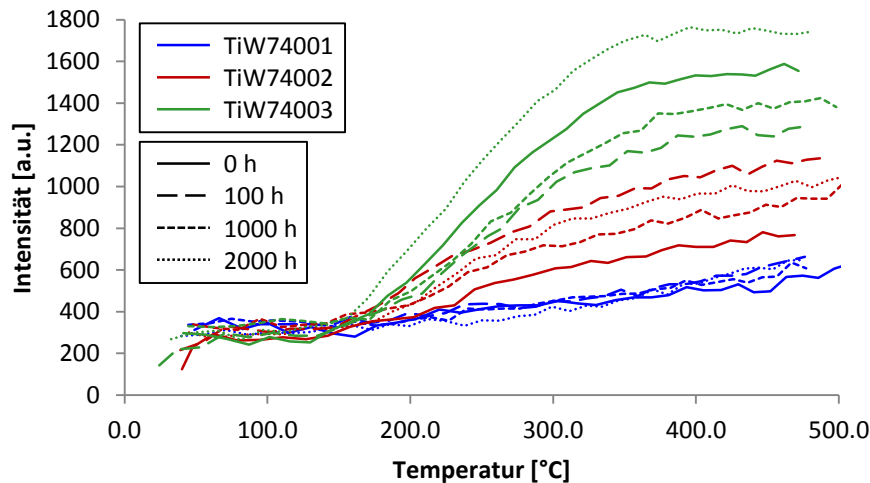


Abbildung 3.36: Intensität der Wasserstofflinie der Schutzschichtlampen mit Titandioxid-Pulverbeschichtungen TiW74001 (blau), TiW74002 (rot) und TiW74003 (grün) nach einer Brenndauer von 0 h (—), 100 h (— —), 1000 h (---) und 2000 h (.....)

Die Graphen in Abbildung 3.36 zeigen den Verlauf des Wasserstoffsignals bei den Titandioxid-Pulverbeschichtungen. Es sind keine eindeutigen Trends mit der Brenndauer zu erkennen. Es ist nicht auszuschließen, dass die Schwankungen, welche zwischen den Messungen bei unterschiedlicher Brenndauer auftreten auf den Messprozess zurückzuführen sind. Vergleicht man die unterschiedlich dicken Schichten miteinander so ergibt sich analog zu den AluC-Beschichtungen mit Schichtdicke ein größeres Wasserstoffsignal.

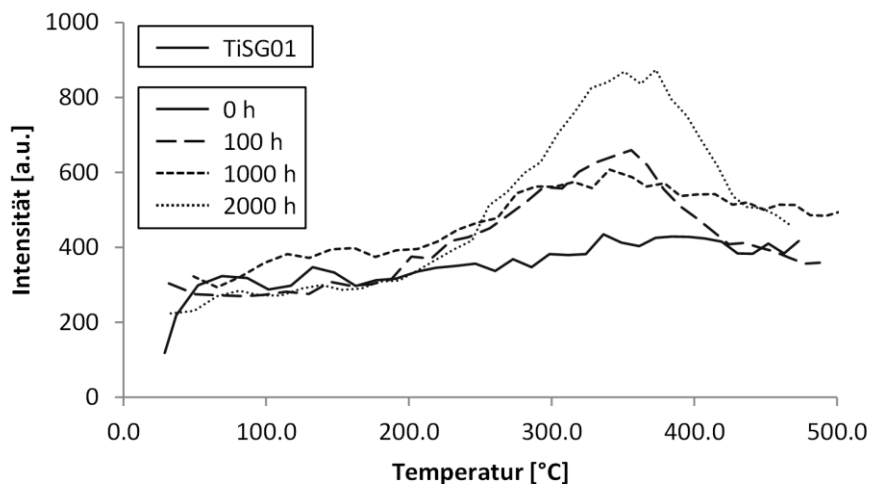


Abbildung 3.37: Intensität der Wasserstofflinie der Schutzschichtlampen mit Titandioxid-Sol-Gel-Schicht nach einer Brenndauer 0 h (—), 100 h (— —), 1000 h (---) und 2000 h (.....)

Das Wasserstoffsignal der emissionsspektroskopischen Messungen an den Titandioxid-Sol-Gel-Schichten sind in Abbildung 3.37 zu sehen. Der Wert der relativen Intensität ist wie bei der dünnen Titandioxid-Pulverbeschichtung sehr gering. Im Bereich so kleiner Intensitäten

sind die Unterschiede der Kurven für unterschiedliche Zeiten aufgrund des Messfehlers nicht signifikant.

3.2.4. Lichtstrommessung

Zur Bewertung der Eignung der Beschichtungen für Leuchtstofflampen wurden Lichtstrommessungen nach 0 h, 100 h und 1000 h Brenndauer an den 18W-Schutzschichtlampen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.38 dargestellt.

Die untersuchten Lampen wurden ohne Leuchtstoffschicht hergestellt. Bei der Lichtstrommessung wird nur die Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich berücksichtigt. Die Emission der Quecksilberentladung findet hauptsächlich im blauen Wellenlängenbereich statt. Aus diesem Grund können die Lichtstrommessungen nur in Näherung als Maß für die Transparenz der jeweiligen Beschichtung dienen.

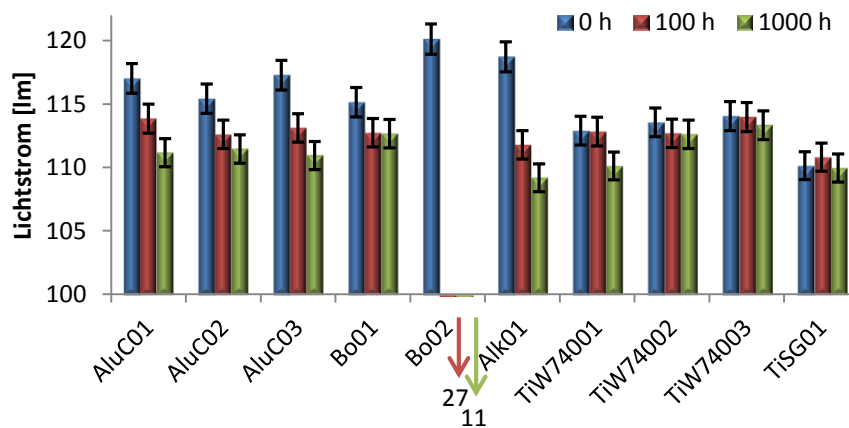


Abbildung 3.38: Lichtstrommessung an den 18W-Schutzschichtlampen nach 0 h (blau), 100 h (rot) und 1000 h (grün) Brenndauer; Werte für Bo02 bei 100 h und 1000 h sind extrem niedrig und wurden unter den jeweiligen Pfeilen notiert.

Bei allen Lampen außer bei TiSG01 nimmt der Lichtstrom mit der Brenndauer ab. Die Reduzierung des Lichtstromes mit der Brenndauer ist bei den Lampen mit Aluminiumoxidbeschichtung größer als bei den Lampen mit Titandioxidbeschichtung. Bei der Lampe mit der dicken Böhmitbeschichtung (Bo02) nimmt der Lichtstrom von 0 h auf 100 h Brenndauer um ca. 77 % ab. Der Lichtstrom nach 0 h Brenndauer ist bei den Lampen mit Aluminiumoxidbeschichtung höher als bei den Lampen mit Titandioxidbeschichtung. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Transmissionsmessungen der einzelnen Schichten in Kapitel 3.1.2 die gezeigt haben, dass die Transmission der Titandioxidschichten kleiner ist als die der Aluminiumoxidschichten.

3.3. 18W-Lampen mit eingeklebten Scherben

Neben den 18W-Schutzschichtlampen wurden auch 18W-Klarglaslampen gebrannt, in die Scherben mit verschiedenen Beschichtungen eingeklebt wurden. Aus dieser Art der Alterung ergeben sich zwei Vorteile: zum ersten altern unterschiedliche Beschichtungen in derselben Lampenatmosphäre und zum zweiten können auch Beschichtungen

3. Ergebnisse und Diskussion

gealtert werden, die nicht auf einen ganzen Lampenkolben aufgebracht werden können. Tabelle 2.2 (Seite 19) gibt eine Übersicht über die hergestellten Lampen. Die Lampen sind mit verschiedenen Scherbenkombinationen bestückt, so dass man zum Vergleich unterschiedlicher Beschichtungen Scherben aus jeweils einer Lampe berücksichtigen kann. Dadurch ist es möglich, die Schutzschichteigenschaften der verschiedenen Beschichtungen miteinander zu vergleichen, ohne eventuell auftretende Unterschiede in der Lampenatmosphäre erörtern zu müssen.

3.3.1. Rutherford Rückstreu-spektrometrie

Aus RBS-Messungen wurden die Quecksilbermengen in der Beschichtung bzw. im Glas für die verschiedenen Scherbenlampen bestimmt. Die Ergebnisse sind in diesem Abschnitt als Säulendiagramme dargestellt. In tabellarischer Form sind die Ergebnisse im Anhang B aufgeführt.

Versuch SL01

Abbildung 3.39 zeigt die Ergebnisse für den Versuch SL01. In diesem Versuch werden Aluminiumoxidbeschichtungen verglichen, die mit Beschlämmung bzw. einem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht wurden. Dazu wurden zwei Lampen mit der gleichen Kombination an beschichteten Scherben hergestellt. Von diesen Lampen wurde je eine nach 100 h bzw. 1000 h geöffnet um den Quecksilbergehalt der Scherben zu analysieren. Die Quecksilbermengen sind in $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ angegeben.

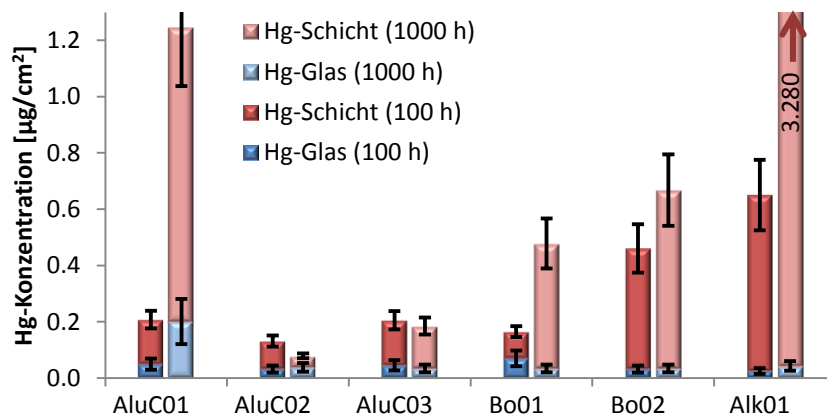


Abbildung 3.39: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL01. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Alle Proben haben gemeinsam, dass die Quecksilbermenge in der Beschichtung größer ist als die im Glas. Bei den beschlammten Beschichtungen (AluC01-03) weist die Beschichtung mit mittlerer Schichtdicke (AluC02) für beide Brenndauern jeweils die geringste Menge an gebundenem Quecksilber auf. Bei den auf dem Böhmit-Sol basierenden Schichten ist nach 100 h in der dickeren Schicht (Bo02) mehr als doppelt so viel

Quecksilber wie in der dünnen Schicht gebunden. Die größte Hg-Menge wurde in der Al-Alkoxid basierten Schicht (Alk01) nachgewiesen. Sowohl die Beschichtung Bo02 als auch Alk01 fallen durch eine sehr große gebundene Quecksilbermenge auf. In diesen beiden Schichten ist nach 100 h mindestens doppelt so viel Quecksilber gebunden wie in den übrigen Beschichtungen.

Nach 1000 h Brenndauer sind ähnliche Trends wie nach 100 h zu sehen. Die Alkoxid-schicht und die dünne Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung (AluC02) zeigen eine extrem große Zunahme in der Menge des in der Beschichtung gebundenen Quecksilbers. Im Rahmen der Messgenauigkeit nehmen die Quecksilbermengen von 100 h auf 1000 h bei allen Proben außer AluC02 zu oder bleiben in etwa gleich. Bei allen Proben außer bei der dünnen Schlämmschicht (AluC01) nimmt die Quecksilbermenge in der Beschichtung stärker zu als im Glas. Bei der Beschichtung AluC02 nimmt das Quecksilber von 100 h nach 1000 h ab. Dies ist so nicht zu erwarten. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass es sich um einen fehlerhaften Messwert handelt.

Versuch SL02

Versuch SL02 vergleicht Aluminiumoxid-Sol-Gel und Sputterschichten mit der Titandioxid-Sol-Gel-Schicht (Abbildung 3.40). Die Aluminiumoxid-Sputterbeschichtungen weisen sehr geringe Quecksilbermengen auf. Die dickere Beschichtung (AlSput02) hat dabei noch etwas weniger Quecksilber gebunden. Die Unterschiede in den Werten bei 100 h und bei 1000 h Brenndauer sind klein.

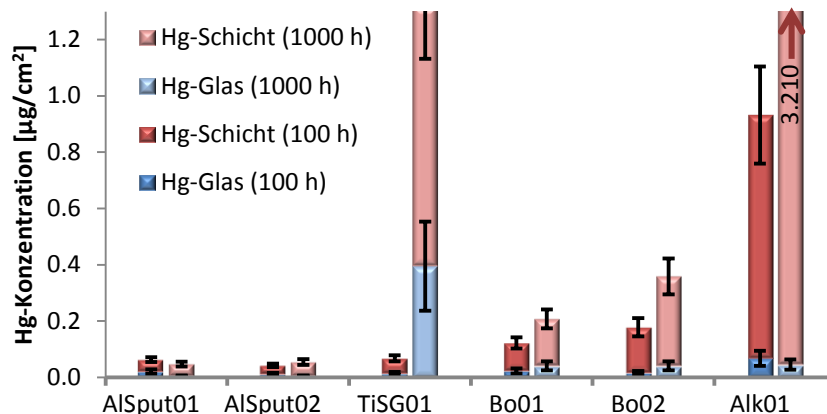


Abbildung 3.40: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL02. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Die Aluminiumoxid-Sol-Gel-Beschichtungen weisen in ihren Trends ein ähnliches Verhalten wie bei Versuch SL01 auf, obwohl die absoluten Werte stark voneinander abweichen. Die Alkoxidschicht fällt hier sowohl bei 100 h als auch bei 1000 h durch die jeweils größte gebundene Quecksilbermenge auf. Im Vergleich zu den Böhmitschichten

3. Ergebnisse und Diskussion

und den Sputterschichten weist die TiO_2 -Sol-Gel-Schicht nach 1000 h eine sehr große Quecksilberaufzehrung auf.

Versuch SL03

Ein Vergleich von Aluminiumoxid-Schlämmschichten und Aluminiumoxid-Sputterschichten sowie einer Alkoxidschicht wurde im Rahmen des Versuchs SL03 angestrebt. Die Ergebnisse der RBS-Messungen nach 100 h und 1000 h Brenndauer sind in Abbildung 3.41 dargestellt.

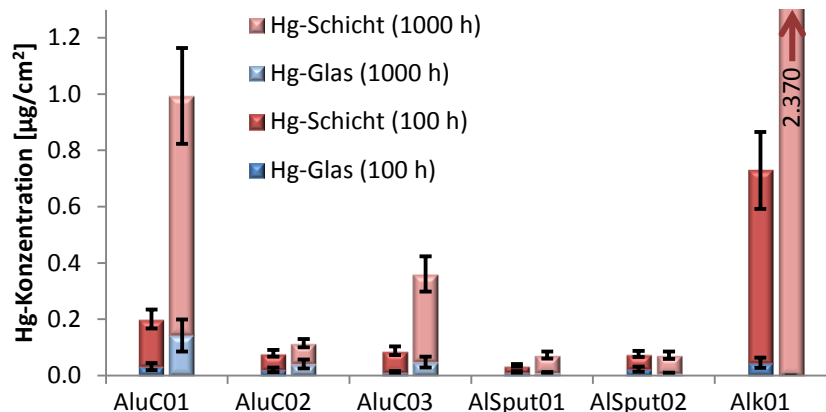


Abbildung 3.41: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL03. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Bei den Schlämmschichten weist die Schicht mit mittlerer Schichtdicke (AluC02) die geringste gebundene Quecksilbermenge auf. Die Aluminiumoxid-Sputterschichten weisen für beide Brenndauern jeweils ähnlich große Hg-Mengen auf. Von 100 h auf 1000 h ändert sich die gebundene Quecksilbermenge geringfügig. Die Alkoxidschicht fällt durch einen sehr hohen Quecksilberverbrauch auf.

Versuch SL04

Die Titandioxid-Schlämmschichten im Versuch SL04 zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Aluminiumoxid-Schlämmschichten in SL01. Die Schicht mit mittlerer Schichtdicke weist die geringste Quecksilbermenge auf. Sowohl die Sol-Gel-Schicht als auch die Sputterschichten weisen nach 100 h Brenndauer einen vergleichsweise niedrigen Hg-Verbrauch auf, der bis zu einer Brenndauer von 1000 h stark ansteigt.

3.3. 18W-Lampen mit eingeklebten Scherben

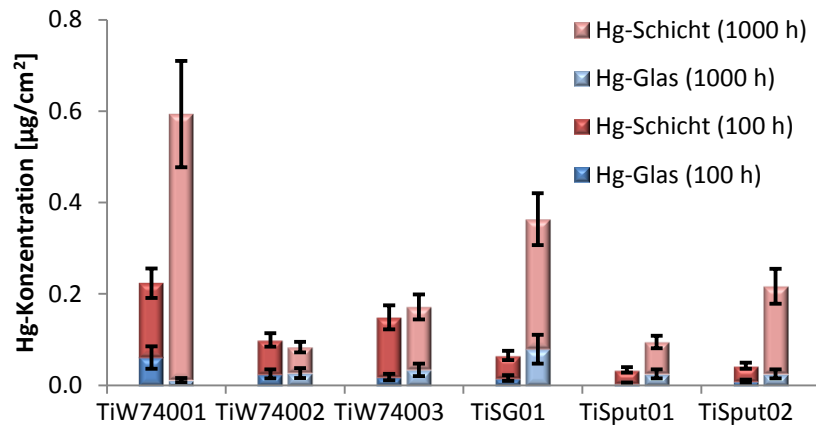


Abbildung 3.42: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL04. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Versuch SL05

Versuch SL05 vergleicht die Schlämmschichten aus Aluminiumoxid mit den Schlämmschichten aus Titandioxid. Bei beiden zeigt sowohl bei 100 h als auch bei 1000 h jeweils die Beschichtung mit mittlerer Dicke (Alu02 bzw. TiW74002) die geringste Quecksilbermenge.

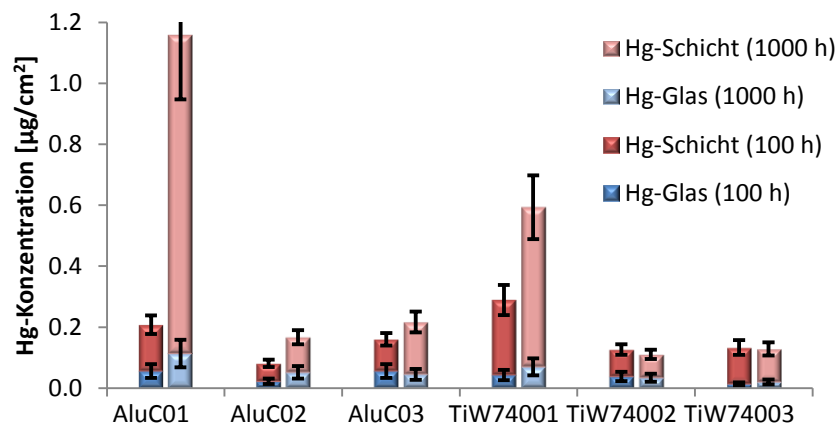


Abbildung 3.43: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL05. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Bedenkt man, dass die Schichtdicke der Beschichtungen Alu01 und TiW74002 bzw. Alu02 und TiW74003 jeweils etwa gleich groß ist, so ist deutlich zu sehen, dass in den Aluminiumoxidbeschichtungen ähnlicher Dicke gleich viel oder mehr Quecksilber gebunden ist als in den Titandioxidbeschichtungen. Weiterhin nimmt die in der Beschichtung gebundene Quecksilbermenge für die Beschichtung Alu01 von 100 h nach 1000 h auffällig stark zu.

3. Ergebnisse und Diskussion

Versuch SL06

Aluminiumoxid-Sol-Gel-Schichten werden im Versuch SL06 mit Titandioxid-Sol-Gel- und Sputterschichten verglichen. Bei den beiden Böhmitschichten hat die dickere Schicht (Bo02) nach 100 h Brenndauer mehr Quecksilber gebunden als die dünnere Schicht (Bo01). Dieser Trend verstärkt sich nach 1000 h Brenndauer zusätzlich.

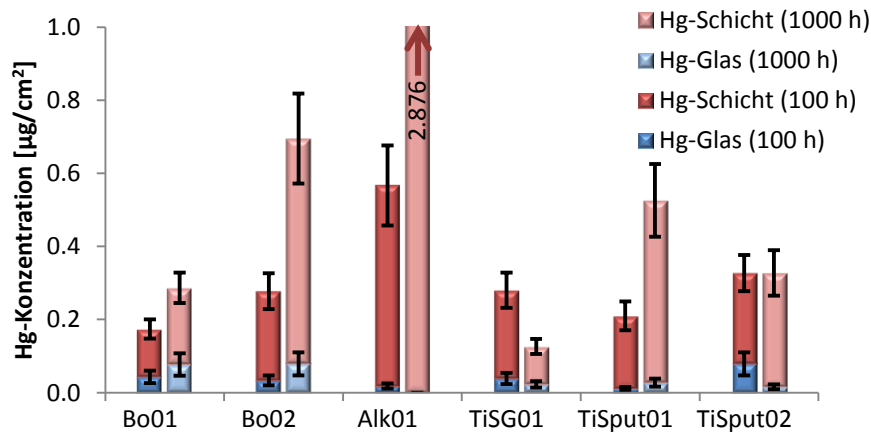


Abbildung 3.44: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL06. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

Die Alkoxidschicht (Alk01) fällt bereits nach 100 h durch einen hohen Quecksilberverbrauch auf. Nach 1000 h ist dieser ca. viermal so groß wie bei der dicken Böhmitschicht (Bo02). Die Titandioxid-Sol-Gel-Schicht (TiSG01) hat nach 100 h Brenndauer eine Menge Quecksilber gebunden die etwa so groß ist wie die der dicken Böhmitschicht. Von 100 h auf 1000 h fällt diese Menge. Der Grund für diesen Abfall ist nicht bekannt. Die Titandioxid-Sputterschichten weisen für 100 h und 1000 h jeweils gegenläufige Trends auf. Die in Abbildung 3.44 eingezeichneten Fehlerbereiche berücksichtigen ausschließlich den Fehler, der durch die RBS-Auswertung zustande kommt. Weitere Effekte wie mögliche Fehler durch die Probenpräparation sind schwer zu quantifizieren und deshalb nicht berücksichtigt. Bedenkt man diese zusätzlichen Fehlerquellen, so bewegt sich der Quecksilberverbrauch der im Versuch SL06 verglichenen Schichten, außer für die Alkoxidschicht, in der gleichen Größe.

Versuch SL07

Im Versuch SL07 wurden Aluminiumoxid-Sputterschichten, eine Alkoxidschicht, eine Titandioxid-Sol-Gel-Schicht und Titandioxid-Sputterschichten in der Quecksilberniederdruckentladung gealtert. Die Aluminiumoxid-Sputterschichten zeigen jeweils sehr geringe Quecksilbermengen. Die dickere Sputterschicht (AlSput02) hat dabei etwas mehr Quecksilber gebunden. Die Alkoxidschicht weist sowohl nach 100 h als auch nach 1000 h einen sehr hohen Quecksilberverbrauch auf. Die Titandioxid-Sol-Gel-Schicht (TiSG01) und die dickere Titandioxid-Sputterschicht (TiSput01) haben etwa die gleiche Quecksilbermenge gebunden. Die dünne Sputterschicht (TiSput02) hat etwas weniger

Quecksilber gebunden als die beiden anderen Titandioxidschichten. In allen drei Titandioxidschichten ist deutlich mehr Quecksilber gebunden als in den Aluminium-oxid-Sputterschichten.

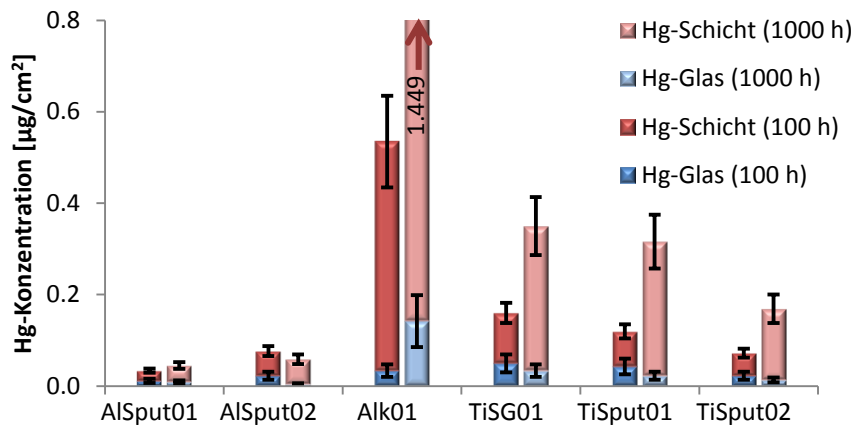


Abbildung 3.45: Vergleich der Hg-Mengen für den Versuch SL07. Aufgetragen ist die Hg-Menge in der Beschichtung (rot) bzw. im Glas (blau) nach jeweils 100 h (links) und 1000 h Brenndauer (rechts).

3.3.2. Emissionsspektroskopie

Wie bereits erwähnt haben die 18W-Klarglaslampen mit eingeklebten Scherben den großen Vorteil, dass jeweils 12 Proben in derselben Lampenatmosphäre gealtert werden können. Da der Anteil der beschichteten Oberfläche bei diesen Lampen sehr klein ist, wird davon ausgegangen, dass die Art der Beschichtung der eingeklebten Scherben keinen wesentlichen Einfluss auf die Lampenatmosphäre hat.

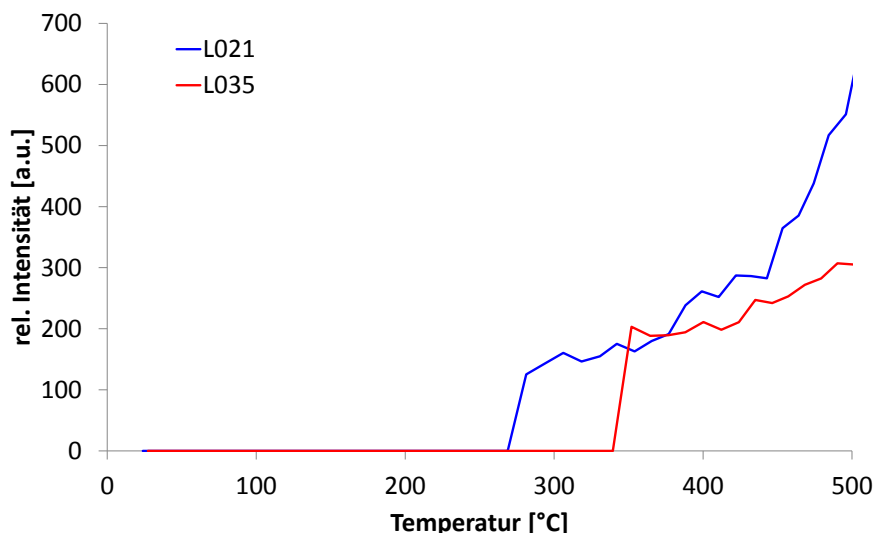


Abbildung 3.46: Intensität der Wasserstofflinie aufgetragen über der Kolbentemperatur. Die zwei Graphen entsprechen Messungen an zwei 18W-Klarglaslampen mit eingeklebten Scherben.

Um zu beurteilen wie stark diese Lampenatmosphäre mit Wasserdampf verunreinigt ist, wurden emissionsspektroskopische Messungen an zwei zusätzlichen Scherben-

3. Ergebnisse und Diskussion

lampen (L021, L035) mit 0 h Brenndauer durchgeführt. Die Scherben in L021 waren angeordnet wie im Versuch SL05 während die Scherben in L035 angeordnet waren wie in SL04. Es wurde die Intensität der Wasserstofflinien ausgewertet und über der Kolbentemperatur aufgetragen (Abbildung 3.46).

Die Wasserstofflinie ist bei diesen Messungen ab einer Kolbentemperatur von ca. 270 °C bzw. 340 °C messbar. Bei den 18W-Schutzschichtlampen war der Wasserstoff jeweils von Beginn der Messung bei ca. 70 °C bereits nachweisbar. Es gibt zwei mögliche Erklärungen für dieses spätere Einsetzen der Wasserstofffreisetzung. Nimmt man an, dass das Wasser in diesem Fall aus dem Glas freigesetzt wird, so muss man schließen, dass das Wasser im Glas stärker als in den Beschichtungen gebunden ist, da es erst bei höheren Temperaturen freigesetzt wird. Nimmt man dagegen an, dass das Wasser aus den Scherben, die in die Lampe eingeklebt wurden, freigesetzt wird dann muss man berücksichtigen, dass sich die Scherben außerhalb des Bereichs befinden, der direkt durch das Plasma aufgeheizt wird. Die Erwärmung der einzelnen Proben kann folglich nur über Wärmeleitung stattfinden, so dass der Glaskolben an der Stelle, an der die Messung stattfindet zwar bereits sehr heiß ist, die Scherben selbst aber noch eine niedrigere Temperatur aufweisen. Der absolute Wert der Intensität erreicht bei den Scherbenlampen einen maximalen Wert von ca. 650 und liegt im Vergleich mit den 18W-Schutzschichtlampen im Bereich der Lampen mit den geringsten Verunreinigungsmengen. Die Verunreinigung der Lampenatmosphäre mit Wasserdampf ist bei den Scherbenlampen folglich geringer als bei den 18W-Schutzschichtlampen. Wie bereits im Abschnitt 3.2.3 erläutert bedingt eine große Oberfläche im Inneren der Lampe eine relativ große Menge gebundenen Wassers. Die geringe Verunreinigung der Scherbenlampen kann auf die deutlich kleinere Oberfläche im Inneren der Lampen zurückgeführt werden.

3.4. Diskussion der Messergebnisse

18W-Lampen

Ein Vergleich der Ergebnisse der RBS-Messungen mit den CVAAS-Messungen für Lampen mit einer Brenndauer von 100 h ist in Abbildung 3.47 dargestellt. Die Quecksilbermengen aus den CVAAS-Messungen sind bei fast allen Beschichtungen etwa gleich groß oder größer als die die Quecksilbermengen in der Beschichtung aus den RBS-Messungen.

3.4. Diskussion der Messergebnisse

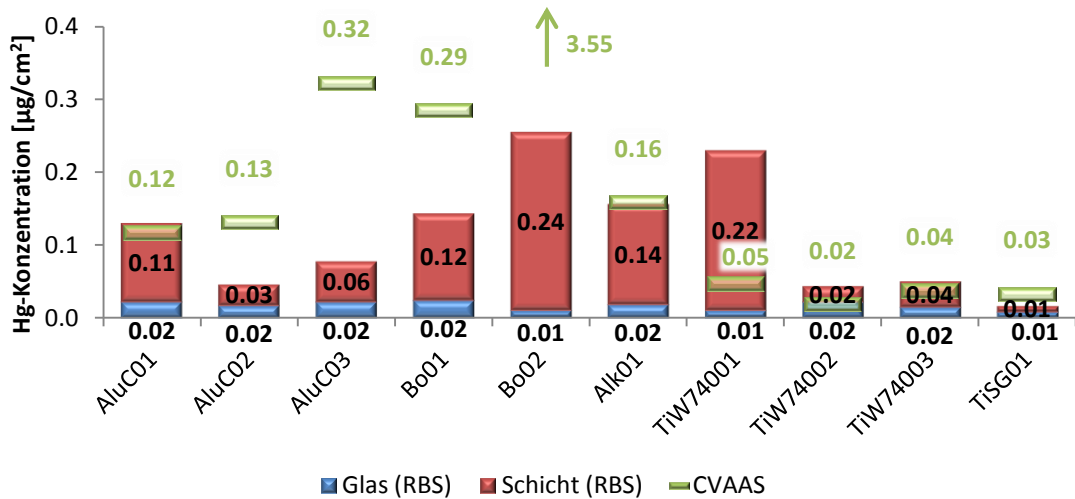


Abbildung 3.47: Gebundene Quecksilbermengen berechnet aus RBS- bzw. CVAAS-Messungen nach 100 h Brenndauer

Die Menge des gebundenen Quecksilbers in der Beschichtung Bo02 ist bei den Ergebnissen der CVAAS-Messungen, wie bereits erwähnt, sehr viel größer als bei den übrigen Beschichtungen. Dies ist bei den RBS-Messungen nicht in diesem Ausmaß zu erkennen. Die Hg-Mengen der Titandioxid-Pulverbeschichtungen aus den RBS-Messungen liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den CVAAS-Messungen. Die Hg-Menge im Glas ist für alle Beschichtungen nach 100 h Brenndauer ähnlich, sie bewegt sich in einem Bereich zwischen 0.01 und 0.02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

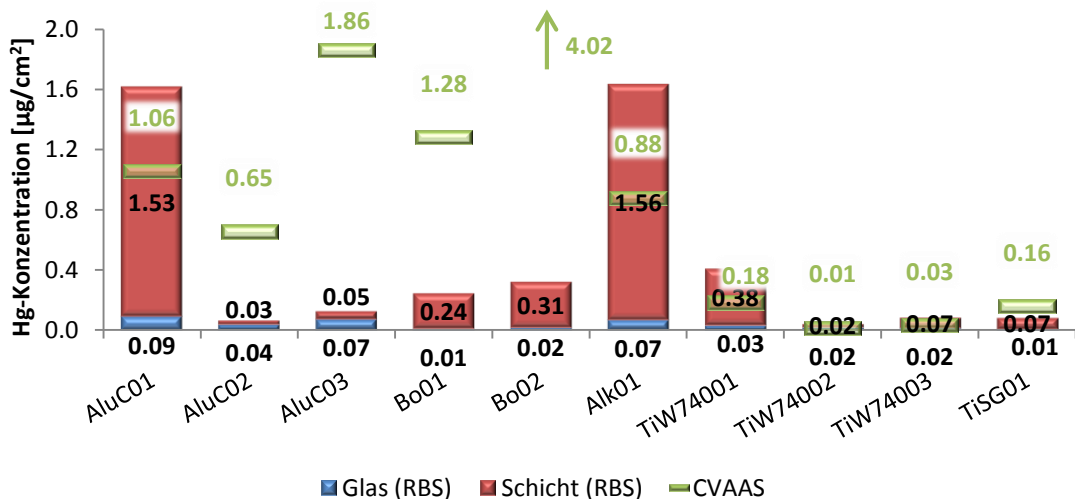


Abbildung 3.48: Gebundene Quecksilbermengen berechnet aus RBS- bzw. CVAAS-Messungen nach 1000 h Brenndauer

Abbildung 3.48 zeigt den Vergleich der RBS- und CVAAS-Messungen für Lampen nach 1000 h Brenndauer. Sowohl die RBS-Werte als auch die CVAAS-Werte zeigen die gleichen Trends wie bei den 100 h Lampen. Die Zunahme der in der Beschichtung gebundenen Quecksilbermenge von 100 h auf 1000 h ist allerdings für die Beschichtungen AluC01 und Alk01 bei der RBS-Messung deutlich größer als bei der CVAAS-Messung. Die RBS-Messungen zeigen, dass die Zunahme des gebundenen Quecksilbers vor allem

3. Ergebnisse und Diskussion

in der Beschichtung stattfindet. Es zeigt sich auch nach 1000 h, dass das Quecksilber zum größten Teil in der Beschichtung gebunden ist und nur ein kleiner Anteil im Glas.

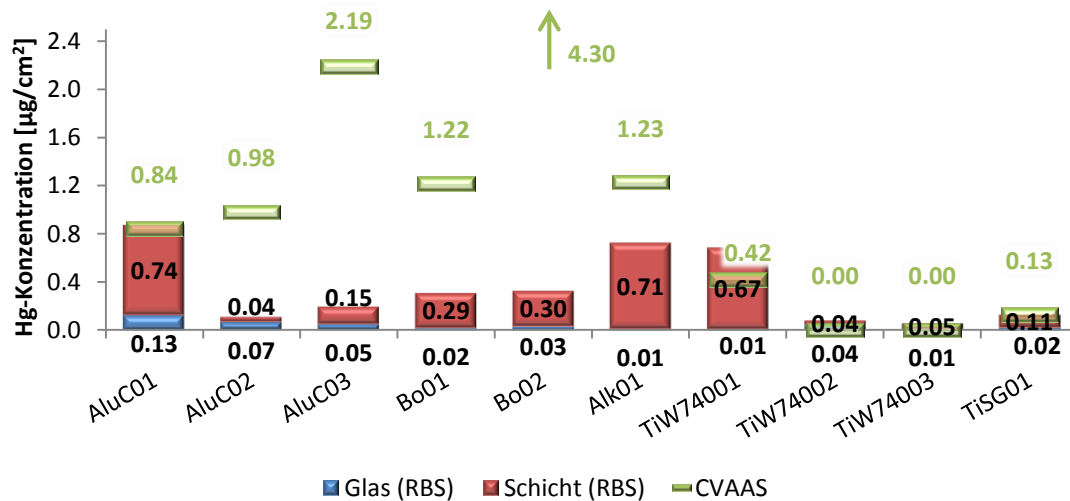


Abbildung 3.49: Gebundene Quecksilbermengen berechnet aus RBS- bzw. CVAAS-Messungen nach 2000 h Brenndauer

Für die in Abbildung 3.49 gezeigten Werte aus den Messungen nach 2000 h Brenndauer gelten die gleichen Feststellungen wie schon nach 100 h Brenndauer. Die Menge des im Glas gebundenen Quecksilbers bewegt sich nun allerdings zwischen $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ und $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Es bleibt festzuhalten, dass der bei weitem größte Teil des Quecksilbers in der Schicht und nicht im Glas gebunden ist. Außerdem binden die Titandioxidbeschichtungen im Allgemeinen weniger Quecksilber.

Die Trends, die sich nach 100 h gezeigt haben, treten in ähnlicher Form auch nach 1000 h und 2000 h noch auf. Beim Vergleich verschiedener Beschichtungen kann man folglich bereits nach sehr kurzer Brenndauer eine erste Bewertung bzgl. der langfristigen Quecksilberaufzehrung vornehmen. Im Allgemeinen sind die Quecksilbermengen, die mit CVAAS nachgewiesen wurden größer als die Werte aus den RBS-Messungen. Dies kann zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist es möglich, dass ein Teil des Quecksilbers in der Hochvakuumapparatur der RBS-Anlage aus der Probe gepumpt wird. Zum anderen ist es denkbar, dass durch den Beschuss der Beschichtung mit α -Teilchen während der RBS-Messung ein Teil des Quecksilbers abgesputtert wird. Zur Messung der Quecksilbermenge in der Beschichtung ist die CVAAS-Methode folglich besser geeignet. Die Bestimmung der Quecksilbermenge im Glas ist im Prinzip auch durch CVAAS möglich. Dazu wäre es notwendig, das Glas in Flusssäure zu lösen und die anfallende Lösung dann mittels Atomabsorptions-Spektrometrie zu analysieren. Dies ist jedoch aufgrund der gebotenen Sicherheitsvorkehrungen sehr aufwändig in der Durchführung. Zur Bestimmung der Quecksilbermenge im Glas ist RBS dagegen sehr gut geeignet. Experimente, die von J. Mayer im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt wurden, weisen darauf hin, dass die oben erwähnten Probleme, welche die

Bestimmung der Quecksilbermenge in der Beschichtung mit RBS erschweren, bei der Bestimmung der Quecksilbermenge im Glas nur sehr wenig ins Gewicht fallen [54].

18W-Lampen mit eingeklebten Scherben

Ein Vergleich von Scherben mit identischer Beschichtung, die in unterschiedlichen Lampen gealtert wurden, zeigt, dass die jeweiligen Quecksilbermengen im Rahmen des Fehlers bei den meisten Lampen übereinstimmen.

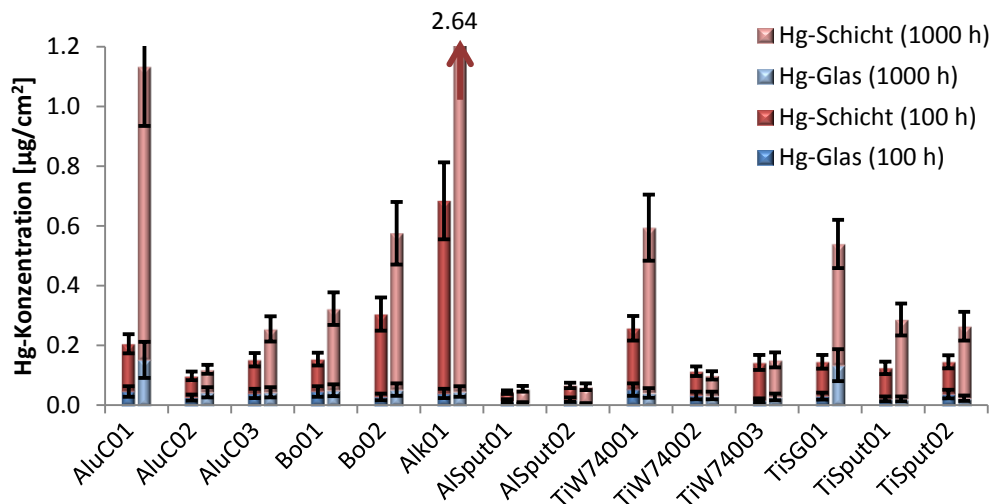


Abbildung 3.50: Mittelwerte der Hg-Konzentration in der jeweiligen Schicht bzw. im Glas, gemessen mittels RBS an Schichten, die in unterschiedlichen Glaskolben gealtert wurden, nach 100 h und 1000 h Brenndauer.

Ausnahmen hierzu bilden die Schichten TiSG01, TiSput01, TiSput02. Bei diesen Lampen scheint die Quecksilbermenge allerdings mit dem jeweiligen Versuch zu korrelieren. So haben die erwähnten Beschichtungen aus dem Versuch SL04 jeweils immer einen geringeren Wert als die entsprechenden Beschichtungen aus den Versuchen SL06 und SL07. Diese Abweichungen scheinen folglich auf Eigenschaften der Versuchslampen zu beruhen. Möglicherweise sind die drei erwähnten Beschichtungen besonders empfindlich auf Unterschiede in der Zusammensetzung der jeweiligen Lampenatmosphäre. Da dieser Effekt nicht quantifiziert werden konnte und nur bei drei von zwölf Beschichtungen aufgetreten ist, werden für die weitere Diskussion die Werte für gleiche Beschichtungen in unterschiedlichen Lampen gemittelt. Diese Mittelwerte sind in Abbildung 3.50 für alle untersuchten Beschichtungen dargestellt.

Die Beschichtungen, die den geringsten Quecksilbergehalt aufweisen sind die Aluminiumoxid-Sputterschichten. Dies kann nicht allein darauf zurückgeführt werden, dass die Sputterschichten mit einer Porosität von ca. 30 % vergleichsweise dicht sind. Vergleicht man die Schichten Bo01 (160 nm, Porosität: 48 %), Alk01 (140 nm, Porosität: 5 %) und AlSput02 (145 nm, Porosität: 24%), so erkennt man dass die Sputterschicht AlSput02 eine Porosität aufweist, die zwischen der Porosität der Böhmitschicht Bo01 und der Alkoxidschicht Alk01 liegt. Betrachtet man aber die gebundenen Quecksilbermengen, so weist die Sputterschicht die kleinsten Werte auf. Wäre bei gleicher Schichtdicke

3. Ergebnisse und Diskussion

Porosität der entscheidende Einfluss, dann müsste die gebundene Quecksilbermenge mit der Porosität korrelieren.

Die Titandioxid-Sputterschichten weisen ein deutlich höheres Quecksilbersignal auf. Bei den Sputterschichten beider Oxide fällt zudem auf, dass die gebundene Quecksilbermenge nicht messbar von der Schichtdicke abhängt. Außer bei den Sputterschichten weisen fast alle dünnen Beschichtungen (AluCO1, Alk01, TiW74001, TiSG01) einen auffällig hohen Quecksilberverbrauch auf. Lässt man diese dünnen Schichten jeweils außer Acht, so scheint der Quecksilberverbrauch mit zunehmender Schichtdicke größer zu werden.

Vergleich zwischen 18W-Lampen und eingeklebten Scherben

Die Alterung der Schichten als Scherben, die in eine Klarglaslampe geklebt werden hat Vorteile gegenüber der Alterung als Schutzschichtlampe. Schichten wie z.B. Sputterschichten, die nicht auf einen ganzen Glaskolben aufgebracht werden konnten, können gealtert werden. Es können mehrere Beschichtungen zur selben Zeit in der exakt gleichen Entladung gealtert werden. Diese Methode ist allerdings nur sinnvoll, wenn die erzielte Quecksilberaufzehrung in den Schichten vergleichbar ist mit der Aufzehrung in einer Schutzschichtlampe. Will man die Quecksilberaufzehrung, die bei beiden Alterungsmethoden entsteht miteinander vergleichen, so muss man dies anhand der Ergebnisse der RBS-Messungen tun, da bei den Scherben im Gegensatz zu den Schutzschichtlampen keine CVAAS-Messungen möglich sind. Die beschichtete Fläche der einzelnen Scherben ist zu klein, um messbare Konzentrationen für die CVAAS-Messung zu erhalten.

Der Vergleich der Messergebnisse aus den Scherbenlampen mit den Schutzschichtlampen zeigt, dass die nachgewiesenen Quecksilbermengen bei den Beschichtungen, die als eingeklebte Scherben gealtert wurden, im Allgemeinen etwas größer sind als bei den Beschichtungen aus den Schutzschichtlampen. Die Trends, die sich bei den Schutzschichtlampen gezeigt haben, werden jedoch von der alternativen Alterungsmethode reproduziert.

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Auf Basis der Messergebnisse, die im vorangegangenen Kapitel vorgestellt wurden, werden an dieser Stelle verschiedene Quecksilberverlustmodelle diskutiert. In der Literatur wurden bereits einige Quecksilberverbrauchsmechanismen für Leuchtstofflampen vorgestellt, die in diesem Kapitel aufgegriffen werden. Verschiedene Autoren wie van Heusden und Mulder, Knoll, Matsuo et al. haben diffusionsbestimmte Hg-Einlagerung in die Schichten der Lampe bzw. ins Glas vorgeschlagen [8,10,55,56]. Andere Autoren haben den Einfluss von Verunreinigungen in der Lampenatmosphäre untersucht [57,58,59,60]. In weiteren Veröffentlichungen wird dem Natrium, das aus dem Glas in die Beschichtung und in die Entladung gelangen kann, eine wichtige Rolle zugestanden. Sei es als Amalgambildner [7,61] oder derart, dass das Natrium freie, durch das Quecksilber besetzbare Lücken im Glas hinterlässt [9,13]. Außerdem wurde der Einfluss der UV-Strahlung sowie der Elektronen und Ionen aus dem Plasma untersucht [9,10,13,17]. Oomen, Ito et al. und Tamatani halten fest, dass der Quecksilberverbrauch wesentlich von der Tendenz der Beschichtung Oberflächenladungen auszubilden [5,62,63]. Krasnochub und Vasiliev schlagen dagegen eine Wirkungsweise der Schutzschicht vor, die auf einem einfachen mechanistischen Stoßmodell der Quecksilberionen mit den Schutzschichtatomen beruht [64]. Die meisten der hier aufgezählten Modelle sind qualitativer Natur und beinhalten keine detaillierte mathematische Beschreibung der jeweiligen Vorgänge.

Wie im vorhergehenden Kapitel erörtert ist der Fehler bei der Bestimmung der Quecksilbermenge in der Beschichtung bei der CVAAS-Methode kleiner als bei der RBS-Methode. Aus diesem Grund wurden zur Validierung des jeweiligen Modells für die Quecksilbermengen in den Beschichtungen die Ergebnisse der CVAAS-Messungen verwendet. Für die Mengen im Glas wurden die Werte aus den RBS-Messungen genutzt.

4.1. Stoßmodell

Krasnochub und Vasiliev stellen in ihrer Veröffentlichung ein Quecksilberverlustmodell vor, das auf Stoßprozessen beruht [64]. Sie diskutieren den Quecksilberverbrauch für Quarzglaslampen. Berechnungen werden am Beispiel einer Quarzglaslampe mit Yttriumoxidschutzschicht und Argonfüllung durchgeführt. Ihrer Annahme zufolge sind Defekte und Leerstellen, an denen das Quecksilber gebunden werden kann

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

gleichmäßig im Glas verteilt. Die Eindringtiefe des Quecksilbers ins Glas ohne Schutzschicht hängt nach ihrer Theorie nur von der kinetischen Energie der Quecksilberionen beim Auftreffen auf die Glaswand ab. Eine Schutzschicht wirkt nach dieser Theorie auf zwei Arten: zum einen reduziert sie die Energie der Ionen bevor sie auf das Glas auf-treffen und zum anderen werden die Ionen teilweise direkt zurück ins Plasma gestreut. Dieser Rückstoßprozess ist am effizientesten je geringer der Unterschied der Massen des streuenden Atoms und des gestreuten Atoms ist. Zusammenfassend erklären sie, dass die effizienteste Schutzschicht aus Atomen besteht, deren Masse möglichst nahe an der Masse von Quecksilberatomen liegt und deren Packungsdichte möglichst hoch ist. Außerdem hat eine dickere Schutzschicht in diesem Modell eine bessere Schutzwirkung.

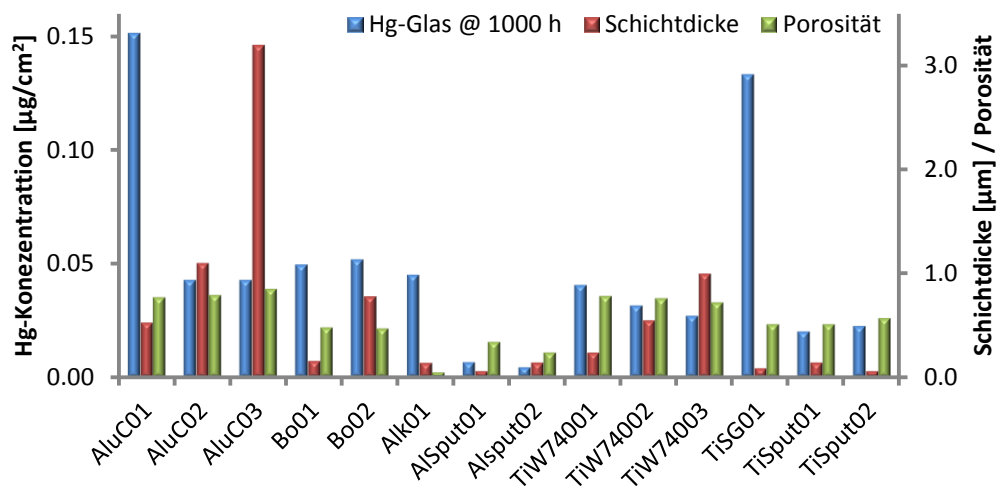


Abbildung 4.1: Quecksilberkonzentration im Glas der eingeklebten Scherben nach 1000 h Brenndauer (blau) im Vergleich zu Schichtdicke (rot) und Porosität (grün).

Das Diagramm in Abbildung 4.1 zeigt die Quecksilberkonzentration im Glas, gemessen an den Scherben, die zur Alterung in 18W-Glaskolben geklebt wurden. Zusätzlich sind die Schichtdicke und die Porosität der Schichten aufgetragen. Nach dem Stoßmodell zu Quecksilberaufzehrung von Krasnochub und Vasiliev wäre zu erwarten, dass die Quecksilbermenge im Glas mit zunehmender Schichtdicke und abnehmender Porosität kleiner wird. Betrachtet man Schichten mit gleicher Porosität und unterschiedlicher Schichtdicke so erkennt man, dass der erwartete Trend bei den Aluminiumoxid-Sputterschichten (AlSput), bei den Titandioxidpulverschichten und bei den Titandioxid-Sputterschichten auftritt. Die Aluminiumoxidpulverschichten (AluC) weisen eine starke Abnahme der Quecksilberkonzentration bei Erhöhung der Schichtdicke von 530 nm nach 1100 nm auf. Die Schichten mit 1100 nm und 3200 nm Schichtdicke unterscheiden sich jedoch fast nicht mehr in der im Glas gebundenen Quecksilbermenge. Auch die beiden unterschiedlich dicken Böhmitschichten unterscheiden sich nicht in Bezug auf die im Glas gebundene Quecksilbermenge.

Die Schichten Bo01, Alk01 und AlSput01 bestehen alle aus Aluminiumoxid und haben etwa die gleiche Schichtdicke. Die Porosität ist bei Alk01 am kleinsten und bei Bo01 am größten. Für AlSput01 nimmt sie einen Wert dazwischen an. Nach dem Stoßmodell müsste die Aluminiumalkoxidschicht die kleinste Quecksilbermenge im Glas aufweisen, Bo01 die größte und die Aluminiumoxid-Sputterschicht einen Wert dazwischen. Dies wird von den Messergebnissen nicht bestätigt. Die Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung hat eine Schichtdicke, die sich zwischen den Schichtdicken der beiden Titandioxid-Sputterschichten befindet. Die Porosität der drei Schichten ist etwa gleich. Trotzdem hat die Sol-Gel-Schicht einen sehr viel größeren Quecksilberverbrauch als die Sputterschichten. Dies muss allerdings kein Widerspruch zum Modell sein, da die Titandioxid-Sputterschicht sehr viele Risse aufweist, die den Quecksilbertransport zum Glas erhöhen können.

Das Modell postuliert einen Einfluss des Atomgewichts der Beschichtungsatome auf den Quecksilbertransport. Je genauer dieses Atomgewicht dem von Quecksilber entspricht, desto besser soll die Barrierewirkung der Beschichtung sein. Die Beschichtungen Alu02 und TiW74003 haben etwa die gleiche Schichtdicke und Porosität und bestehen aus unterschiedlichen Elementen. Beide Beschichtungen enthalten sehr viel Sauerstoff, der an dieser Stelle vernachlässigt wird, da er viel leichter als Aluminium oder Titan ist. Aluminium hat eine relative Atommasse von ca. 27, Titan ca. 48 und Quecksilber ca. 201. Die Atommasse des Titans ist der Atommasse von Quecksilber folglich deutlich näher als die von Aluminium. Titandioxidschichten sollen bei gleicher Schichtdicke und Porosität gemäß dem Modell eine bessere Barriere für das Quecksilber bilden als Aluminiumoxidschichten. Dies wird bei Betrachtung der Schichten Bo02 und TiW74003 von den Messungen bestätigt. Bei dem Vergleich von AlSput02 mit TiSput01 ist der Effekt dagegen nicht nachweisbar.

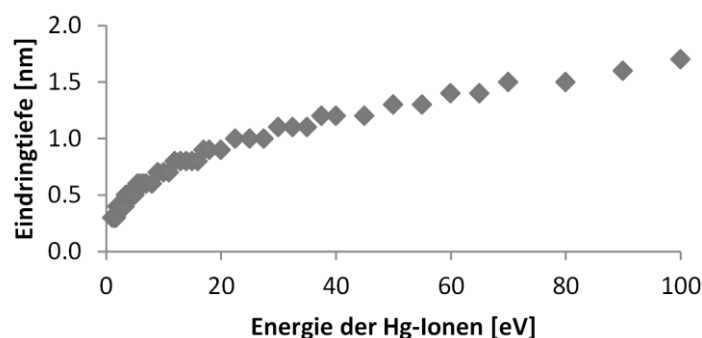


Abbildung 4.2: SRIM-Simulation der Eindringtiefe von Quecksilberionen verschiedener Energie in das Lampenglas.

Für das Stoßmodell ist die Energie der Quecksilberionen beim Auftreffen auf das Lampenglas ein zentraler Faktor. Simulationen haben gezeigt, dass die Ionenenergie an der Entladungswand ca. 20 eV beträgt [65]. Die frei erhältliche Software SRIM ermöglicht es, die Eindringtiefe von Ionen bestimmter Energie in verschiedenen Festkörpern zu berechnen. Die Software beruht auf dem Algorithmus von Biersack und Haggmark [66]. Die zugrunde liegende Theorie wurde von Ziegler beschrieben [28]. Abbildung 4.2 zeigt

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

die Eindringtiefe der Quecksilberionen bei senkrechtem Auftreffen auf das Lampenglas in Abhängigkeit von deren kinetischer Energie. Wie zu erwarten steigt die Eindringtiefe der Ionen mit deren Energie an. Bei einer Energie von 20 eV beträgt die Eindringtiefe rund einen Nanometer. Selbst bei einer Energie von 100 eV ist die Eindringtiefe noch kleiner als zwei Nanometer. Untersuchungen zur Quecksilberaufzehrung von Klarglaslampen haben dagegen gezeigt, dass das Quecksilber mindestens 15 nm in das Glas eindringt [14] und dass es nicht tiefer als etwa 50 nm eindringt [9].

Das von Krasnochub und Vasiliev vorgeschlagene Stoßmodell zur Quecksilberaufzehrung in Klarglaslampen kann den Einlagerungsprozess von Quecksilber im Glas und die Wirkungsweise einer Schutzschicht nicht vollständig klären. Das Modell trifft keine Aussage über die in der Beschichtung gebundene Quecksilbermenge. Es behandelt nur den Quecksilbertransport ins Glas. Die gemessenen Quecksilbermengen verhalten sich qualitativ zum Teil so, wie es nach diesem Modell zu erwarten wäre. Die Eindringtiefe aus der SRIM-Simulation und die gemessenen Eindringtiefen von Quecksilber in das Lampenglas aus der Literatur stimmen dagegen nicht überein. Das Modell kann nur dann mit den Messungen in Einklang gebracht werden, wenn auf den Implantationsprozess ein Transportprozess folgt, der das Quecksilber tiefer in das Glas transportiert.

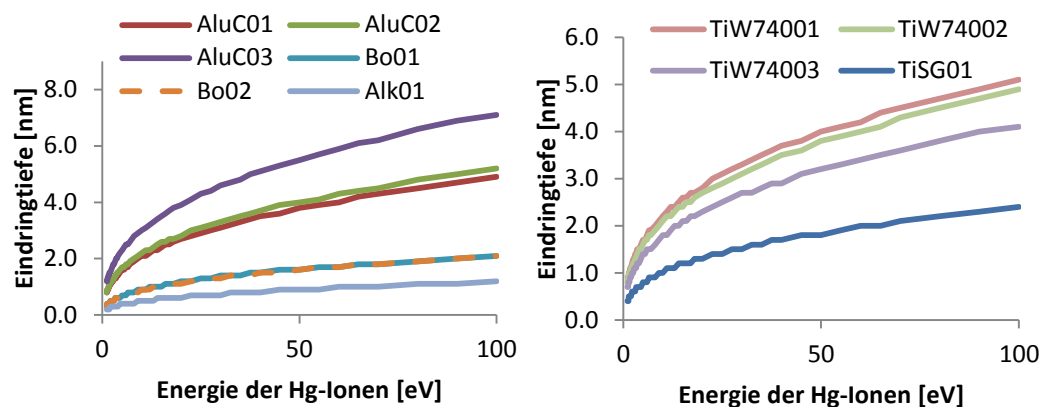


Abbildung 4.3: Simulation der Eindringtiefe von Quecksilberionen unterschiedlicher Energie in die Beschichtungen.

Abbildung 4.3 zeigt die Eindringtiefen der Quecksilberionen in die unterschiedlichen Beschichtungen. Diese wurden ebenfalls mit der Software SRIM berechnet. Für die Simulation wurde als Schichtzusammensetzung jeweils Al_2O_3 bzw. TiO_2 angenommen. Für die Dichte wurden die Werte aus Tabelle 3.3 (S. 40) benutzt. Die maximale Eindringtiefe ist für die Beschichtung AluC03 zu beobachten. Sie beträgt etwa 4 nm bei einer kinetischen Energie der Quecksilberionen von 20 eV. Folgt man den Annahmen aus dem Stoßmodell, so dürfte keine der untersuchten Lampen Quecksilber im Glas aufweisen, da die Schichtdicken jeweils deutlich größer als die Eindringtiefen der Quecksilberionen sind und kein weiterer Transportprozess berücksichtigt wird.

Das Modell ist in der vorgestellten Form zu stark vereinfacht. Krasnochub und Vasiliev gehen von einem reinen Implantationsprozess aus. Dieser Prozess alleine kann das tiefe Eindringen in die Schichten bzw. das Durchdringen der Schichten durch das Quecksilber nicht erklären. Möglicherweise bestimmt der Implantationsprozess den Übergang des Quecksilber vom Plasma in die Beschichtung, innerhalb der Beschichtung muss es allerdings einen zusätzlichen Transportprozess geben, damit die beobachteten Quecksilbermengen und –verteilungen erklärt werden können.

4.2. Ratenmodell

Zur quantitativen Beschreibung des Quecksilberaufzehrungsprozesses kann man versuchen die Transport- und Bindungsprozesse durch Übergangsraten zu beschreiben, ohne Annahmen über die tatsächlichen stattfindenden Prozesse zu machen. Ein solches mathematisches Modell zur Beschreibung ist in Abbildung 4.4 skizziert. Das Modell geht davon aus, dass das Quecksilber an drei verschiedenen Stellen vorkommen kann, im Plasma (c_0) in der Beschichtung (c_s) und im Glas (c_g).

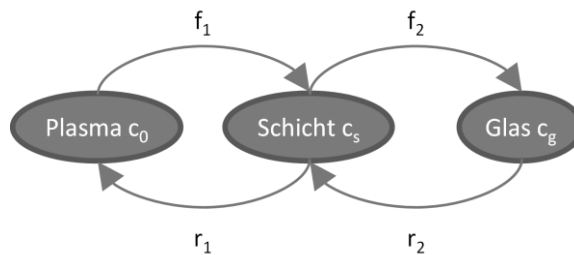


Abbildung 4.4: Skizze zum Ratenmodell für den Quecksilberverlust

Der Übergang zwischen den einzelnen Orten wird durch Übergangsraten (f_i , r_i) beschrieben. Es wird angenommen, dass gebundenes Quecksilber auch wieder freigesetzt werden kann. Weiterhin kann sich das Quecksilber nicht direkt vom Plasma ins Glas und umgekehrt bewegen. Die Änderung der jeweiligen Quecksilberkonzentration wird als proportional zur Konzentration im jeweiligen Ausgangsbereich angenommen wobei die jeweiligen Übergangsraten als Proportionalitätskonstanten dienen. Gleichungen 4.1 und 4.2 sind ein System aus zwei gekoppelten, linearen Differentialgleichungen. Sie beschreiben die zeitliche Änderung der Quecksilberkonzentration in der Schicht c_s und im Glas c_g . Die Quecksilberkonzentration im Plasma c_0 wird als konstant angenommen.

$$\frac{dc_s}{dt} = -(f_2 + r_1)c_s + r_2c_g + f_1c_0 \quad (4.1)$$

$$\frac{dc_g}{dt} = f_2c_s - r_2c_g \quad (4.2)$$

Zur Lösung des Systems von Differentialgleichungen wird Gleichung 4.2 nach c_s aufgelöst und einmal nach der Zeit t differenziert. Durch Einsetzen von c_s und \dot{c}_s in Gleichung 4.1 ergibt sich folgende Differentialgleichung für c_g :

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

$$\frac{d^2 c_g}{dt^2} = -A \frac{dc_g}{dt} - r_1 r_2 c_g + f_1 f_2 c_0 \quad (4.3)$$

$$\text{mit } A = f_2 + r_1 + r_2 \quad (4.4)$$

Zur Lösung von Gleichung 4.3 wird folgender Ansatz verwendet:

$$c_g = C_1 e^{\omega_1 t} + C_2 e^{\omega_2 t} + C_3 \quad (4.5)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.5 in Gleichung 4.3 ergibt sich:

$$\omega_{1,2} = -\frac{1}{2} \left(A \pm \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2} \right) \quad (4.6)$$

$$C_3 = \frac{f_1 f_2}{r_1 r_2} c_0 \quad (4.7)$$

Für c_g und c_s ergibt sich:

$$c_g = \frac{f_1 f_2}{r_1 r_2} c_0 + C_1 e^{-\frac{1}{2}(A + \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} + C_2 e^{-\frac{1}{2}(A - \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} c_s = \frac{f_1}{r_1} c_0 + \frac{C_1}{f_2} \left(r_2 - \frac{1}{2} \left(A + \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2} \right) \right) e^{-\frac{1}{2}(A + \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \\ + \frac{C_2}{f_2} \left(r_2 - \frac{1}{2} \left(A - \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2} \right) \right) e^{-\frac{1}{2}(A - \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Durch Einsetzen der Anfangsbedingungen $c_{s,g}(t = 0) = 0$ ergibt sich folgende Lösung für die Gleichungen 4.1 und 4.2:

$$\begin{aligned} c_s = \frac{f_1}{r_1} c_0 \left[1 + \left(\frac{f_2 - r_1 + r_2}{2\sqrt{A^2 - 4r_1 r_2}} - \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{1}{2}(A + \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \right. \\ \left. - \left(\frac{f_2 - r_1 + r_2}{2\sqrt{A^2 - 4r_1 r_2}} + \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{1}{2}(A - \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \right] \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} c_g = \frac{f_1 f_2}{r_1 r_2} c_0 \left[1 + \left(\frac{f_2 + r_1 + r_2}{2\sqrt{A^2 - 4r_1 r_2}} - \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{1}{2}(A + \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \right. \\ \left. - \left(\frac{f_2 + r_1 + r_2}{2\sqrt{A^2 - 4r_1 r_2}} + \frac{1}{2} \right) e^{-\frac{1}{2}(A - \sqrt{A^2 - 4r_1 r_2})t} \right] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Eine nähere Betrachtung der Gleichungen 4.10 und 4.11 ergibt, dass sowohl die Konzentration in der Schicht c_s als auch die Konzentration im Glas c_g für große Zeiten einen konstanten Wert annehmen:

$$c_{s,max} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_s = \frac{f_1}{r_1} c_0 \quad (4.12)$$

$$c_{g,max} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_g = \frac{f_1 f_2}{r_1 r_2} c_0 \quad (4.13)$$

Im Folgenden wird untersucht wie gut die gemessenen Quecksilbermengen durch dieses Modell beschrieben werden können. Zu diesem Zweck muss ein Wert für die Konstante c_0 ermittelt werden.

Abschätzung der Randkonzentration

Zur Abschätzung der Hg-Konzentration in der Gasphase muss der Hg-Dampfdruck für die cold-spot Temperatur berücksichtigt werden. Der cold-spot ist der kälteste Punkt der Lampe während des Betriebs. Dadurch dass überschüssiges Quecksilber an diesem kältesten Punkt kondensiert, bestimmt dieser Punkt den Hg-Partialdruck in der Lampe. Für die untersuchten 18W/T8 Lampen (Durchmesser ca. 26 mm, Länge ca. 58 cm) beträgt die typische cold-spot Temperatur ca. 40 °C [67]. Der Dampfdruck p_{Hg} beträgt bei dieser Temperatur 0.008 mbar [18]. Das Volumen der Lampe beträgt ca. 266 cm³. Nimmt man zusätzlich an, dass sich das Quecksilbergas wie ein ideales Gas verhält, so kann man die Quecksilberkonzentration c_{Hg} in der Gasphase wie folgt abschätzen:

$$c_{Hg} = \frac{N}{N_A V} = \frac{p_{Hg}}{N_A k_B T} = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3 \quad (4.14)$$

Tabelle 4.1: Zahlenwerte zu Gleichung 4.14

Quecksilberkonzentration	c_{Hg}	$3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$
Avogadro-Konstante	N_A	$6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Teilchenzahl	N	$5.02 \cdot 10^{16}$
Volumen	V	266 cm^3
Quecksilberdampfdruck @ 40 °C	p_{Hg}	0.008 mbar
Boltzmann-Konstante	k_B	$1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Temperatur	T	313.15 K

Anwendung auf Messwerte

Das vorgestellte Ratenmodell ergibt zeitabhängige Quecksilberkonzentrationen im Glas und in der Beschichtung. Zum Vergleich mit den Messergebnissen der 18W-Lampen werden diese Werte in Flächendichten ($\mu\text{g/cm}^2$) umgerechnet. Dazu muss die Konzentration in der Schicht mit der jeweiligen Schichtdicke multipliziert werden. Für die Konzentration im Glas muss eine Schichtdicke angenommen werden in der sich das Quecksilber im Glas befindet. Dazu wurde aus den RBS-Messungen die mittlere Eindringtiefe des Quecksilbers ins Glas ausgewertet. Diese beträgt ca. 120 nm. Für die Anpassung der Modellkurven an die jeweiligen Messwerte wurden f_1 , f_2 , $c_{s,max}$ und $c_{g,max}$ als Parameter verwendet. Die Anpassung wurde derart durchgeführt, dass für einen Parametersatz sowohl die Konzentration im Glas als auch die Konzentration in der Beschichtung möglichst gut beschrieben wird. Für die Konzentration in der Schicht

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

wurden die Ergebnisse der CVAAS-Messungen genutzt, während die Quecksilberkonzentration im Glas aus den RBS-Messungen ausgewertet wurde. Die Messwerte mit den zugehörigen Modellkurven sind in Anhang C aufgeführt.

Tabelle 4.2: Parameter des Ratenmodells für die Anpassung an die Quecksilbermessungen der 18W-Schutzschichtlampen

Beschichtung	f_1 [1/h]	f_2 [1/h]	$m_{g,max}$ [μ g]	$m_{s,max}$ [μ g]	r_1 [1/h]	r_2 [1/h]
AluC01	768	16.43	56.7	471.2	0.0024	30.96
AluC02	265	42.76	37.6	506.3	0.0016	64.02
AluC03	315	4.63	36.6	1080.6	0.0026	5.11
Bo01	3625	2.87	11.5	567.7	0.0028	107.13
Bo02	1439	0.73	15	2196.7	0.0014	16.4
Alk01	1481	13.17	31	681.3	0.0009	231.59
TiW74001	309	9.93	16.2	186.1	0.0011	57.17
TiW74002	125	15.81	19	13.3	0.0144	2.39
TiW74003	153	17.34	7.5	17.7	0.0241	4.88
TiSG01	298	12.19	10	78.7	0.0016	76.76

Die Parameter mit denen eine bestmögliche Anpassung der Modellkurven an die Messwerte erzielt wurde sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Zusätzlich zu den Anpassungsparametern wurden aus den maximalen in der Schicht bzw. im Glas gebundenen Quecksilberkonzentrationen aus den Gleichungen 4.12 und 4.13 jeweils die maximale gebundenen Quecksilbermengen in μ g $m_{g,max}$ und $m_{s,max}$ berechnet in dem die maximale Konzentration mit dem Volumen der jeweiligen Beschichtung multipliziert wurde. Die dicke Böhmitschicht (Bo02) weist mit ca. 2.2 mg die größte der maximalen Quecksilbermengen in der Beschichtung auf. Dieser Wert entspricht etwa der Dosierungsmenge von 2.5 mg wenn man davon ausgeht, dass beim Lampenbau nicht das gesamte Quecksilber freigesetzt wurde (siehe Kapitel 3.2.1). Die maximale Quecksilbermenge, die sich in diesem Fall aus dem Modell ergibt, beschreibt folglich nicht die maximale Quecksilberkapazität der Beschichtung, sondern hängt von der dosierten Quecksilbermenge ab. Betrachtet man die weiteren Mengen $m_{s,max}$ so zeigt sich, dass die Werte größtenteils deutlich kleiner sind als die dosierte Quecksilbermenge.

Tabelle 4.3 zeigt für die verschiedenen Beschichtungen die Brenndauer $t_{99\%}$ bei der die Modelfunktionen c_s und c_m 99 % ihres Maximalwerts erreicht haben. Diese Zeiten bewegen sich zwischen 800 h und 5500 h. Die Lampe mit der dicken Böhmit-Beschichtung (Bo02) hat bei 2000 h tatsächlich eine Quecksilbermenge aufgezehrt, die etwa der dosierten Menge entspricht. Alle anderen Lampen haben eine maximale gebundene Quecksilbermenge, die kleiner als die dosierte Menge ist und erreichen diese Menge schon vergleichsweise früh. In der Literatur gibt es diverse Veröffentlichungen, welche die Quecksilberaufzehrung im Laufe der Zeit untersuchen [5,15,55,68]. Diese

Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Aufzehrungsprozess unter 5500 h nicht abgeschlossen ist, sofern noch genügend freies Quecksilber vorhanden ist.

Tabelle 4.3: Brenndauer $t_{99\%}$ bei der 99 % der Gesamtmengen $m_{g,max}$ und $m_{s,max}$ erreicht sind.

Beschichtung	$t_{99\%}$ [h]
AluC01	2968
AluC02	4938
AluC03	3414
Bo01	1702
Bo02	3421
Alk01	5417
TiW74001	4939
TiW74002	2436
TiW74003	871
TiSG01	3410

Das Ratenmodell basiert auf der Annahme, dass die Bindungsprozesse von Quecksilber in der Beschichtung und im Glas in einem dynamischen Gleichgewicht aus Reaktion und Rückreaktion stehen. Das Modell beschreibt die Messwerte teilweise sehr gut. Es macht allerdings keine Annahmen bzgl. des Quecksilbertransports und setzt für den Bindungsprozess nur voraus, dass es eine Hin- und Rückreaktion geben muss. Aufgrund der Einfachheit dieses Modells erlaubt es folglich nicht, einen Einblick in die tatsächlich auftretenden Prozesse zu erhalten.

4.3. Diffusion

Diffusion im homogenen Medium

Eine exakte Behandlung von Diffusionsprozessen muss das chemische Potential als Ursache für die Diffusion betrachten. In vielen Fällen ist es allerdings möglich, Diffusion vereinfacht als durch Konzentrationsunterschiede getrieben zu beschreiben. Die mathematische Beschreibung der Diffusion geht auf Adolf Fick zurück. Seine grundlegende Annahme, die zum ersten Fickschen Gesetz (4.15) führt war, dass der Teilchenfluss J proportional zum Konzentrationsgradient ist [69]:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.15)$$

Hierbei verbindet die Diffusionskonstante D als Proportionalitätskonstante den Fluss J (g/m^2s) mit dem Gradienten der Konzentration c (g/m^3). An dieser Stelle sollen nur die eindimensionalen Gleichungen aufgeführt werden. Diese lassen sich direkt auf zwei bzw. drei Dimensionen verallgemeinern. Zusätzlich muss die Kontinuitätsgleichung (4.16) gelten:

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (4.16)$$

Die Kombination der beiden Gleichungen führt zur Diffusionsgleichung (4.17), die auch als zweites Ficksches Gesetz bezeichnet wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.17)$$

Die Gleichungen (4.15 und 4.17) beschreiben die Diffusion durch ein homogenes Medium, daher können sie in dieser Form nicht auf die Transportprozesse in den untersuchten Schutzschichten angewendet werden. Die Schutzschichten haben größtenteils eine hohe Porosität. Will man die Diffusion von Hg-Atomen bzw. Ionen beschreiben, so sollte dies berücksichtigt werden.

Diffusion im porösen Medium

Poröse Medien weisen im Allgemeinen extrem komplexe Strukturen auf. Daher ist es nicht sinnvoll zu versuchen, ein exaktes dreidimensionales Abbild des Mediums zu generieren und in dieser Geometrie die Diffusionsgleichung numerisch zu lösen. Einerseits ist es extrem schwierig die Geometrie auf einer Skala von Nanometern genau zu bestimmen und andererseits wären die Rechenzeiten eines derart detaillierten Modells sehr groß.

Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, die im Vergleich zu einem homogenen Medium veränderten geometrischen Bedingungen durch geeignete Parameter in die Diffusionsgleichung zu integrieren und zu einer vereinfachten Beschreibung der realen Situation zu gelangen. Poröse Medien werden im Zusammenhang mit der Diffusion durch die Porosität ϵ und die Tortuosität τ beschrieben. Dabei stellt die Porosität den Quotienten aus Porenvolumen und Gesamtvolumen dar. Daraus ergeben sich Werte für ϵ zwischen 0 und 1.

Die Tortuosität oder auch Gewundenheit beschreibt die Tatsache, dass die Inhomogenität des Mediums dazu führt, dass die Wegstrecke zwischen zwei Punkten größer ist als in einem homogenen Medium. Die Tortuosität wird dabei oft als Quadrat des Quotienten aus effektiver Weglänge zur Länge der direkten Verbindung definiert. Die Tortuosität ist folglich stets größer als eins. Die experimentelle Bestimmung der Tortuosität ist im Gegensatz zur Bestimmung der Porosität nicht einfach. Um die mittlere Tortuosität für ein Medium zu berechnen, muss die Länge aller möglichen Diffusionspfade bekannt sein. Die Bestimmung aller möglichen Diffusionspfade war experimentell nicht möglich. Die Tortuosität wird daher meist als Fit-Parameter genutzt. Eine Abschätzung der Tortuosität wurde mit Hilfe dreidimensionaler Diffusionsmodelle durchgeführt.

Vor der Erläuterung der Abschätzung der Tortuosität wird die parametrisierte Diffusionsgleichung vorgestellt. Die Porosität bewirkt, dass effektiv weniger Volumen als im

homogenen Medium zur Verfügung steht. Die Tortuosität dagegen bewirkt eine Vergrößerung des effektiven Diffusionspfads. Es gilt die folgende Gleichung [70]:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{mit} \quad D_{eff} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (4.18)$$

Zur Lösung dieser parametrisierten Diffusionsgleichung sind Randbedingungen und eine Anfangsbedingung notwendig (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Anfangs- und Randbedingungen zur Lösung der eindimensionalen, parametrisierten Diffusionsgleichung

Anfangsbedingung	$c(t=0) = 0 \text{ mol/m}^3 \forall x$
Randbedingung 1	$c(x=0) = 0 \forall t$
Randbedingung 2	$c(x=l) = c_0 \forall t$

Da die Konzentration c die Quecksilberdiffusion beschreiben soll, wird als Anfangsbedingung die Konzentration im ganzen Medium gleich Null gesetzt. Der Rand bei $x = l$ beschreibt die dem Plasma zugewandte Seite der Beschichtung. Die Konzentration an dieser Stelle wird als konstant angenommen. Die Stelle $x = 0$ beschreibt den Ort der Grenzfläche zwischen Schicht und Glas. Da das Glas sehr viel Quecksilber aufnehmen kann wird angenommen, dass alles Quecksilber, das an dieser Grenzfläche ankommt, ins Glas gelangt. Aus diesem Grund wird die Konzentration hier konstant gleich Null gesetzt. Mit Hilfe dieser Bedingungen ist eine analytische Lösung der Gleichung 4.18 möglich. Unter der Annahme, dass die Diffusionskonstante nicht von Ort, Zeit oder Konzentration abhängt ergibt sich laut Crank Gleichung 4.19 [71]:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{l} x + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_0 \cos(n\pi)}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{-D_{eff} n^2 \pi^2 t / (\varepsilon l^2)} \quad (4.19)$$

Es ist leicht zu sehen, dass die Randbedingungen für $x = 0$ und $x = l$ erfüllt werden. Damit auch die Anfangsbedingung für $t = 0$ erfüllt ist, muss folgende Identität gelten:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = -\frac{\pi x}{2l} \quad (4.20)$$

Ein Beweis zu Gleichung 4.20 kann bei Stahl nachgelesen werden [72]. Methoden zur Lösung der Diffusionsgleichung werden in der Literatur beschrieben [71,73]. Die Randbedingung für $x = 0$ beschreibt vereinfacht den Übergang des Quecksilbers in das Glas. Aus der Konzentration c kann in Abhängigkeit der Zeit die Quecksilbermenge ausgewertet werden, die bei $x = 0$ in das Glas übertritt. Das Produkt des Gradienten der Konzentration c in x -Richtung mit der Diffusionskonstanten D ergibt den Quecksilberfluss, der von der Beschichtung in das Glas auftritt. Dieser wird über die Fläche

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

der Lampe A und über die Zeit integriert, um zur an der Grenzfläche austretenden Stoffmenge zu gelangen (Gleichung 4.21).

$$Q = \int_0^t \int_A D_{eff} \frac{\partial c(x, t')}{\partial x} \Big|_{x=0} dA dt' \quad (4.21)$$

Die erste Ableitung der Konzentration c nach dem Ort x lautet:

$$\frac{dc(x, t)}{dx} = \frac{c_0}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) e^{-D_{eff} n^2 \pi^2 t / (\varepsilon l^2)} \right] \quad (4.22)$$

Zur Ausführung der Integration wird folgende Gleichung verwendet [74]:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = -\frac{\pi^2}{12} \quad (4.23)$$

Nach dem Ausführen dieser Integrationen ergibt sich Gleichung 4.24:

$$Q_t = A c_0 \left[\left(\frac{D_{eff} \cdot t}{l} - \frac{1}{6} \varepsilon l \right) - \varepsilon l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-D_{eff} n^2 \pi^2 t / (\varepsilon l^2)} \right] \quad (4.24)$$

Die zeitabhängige Stoffmenge Q_t die in der Zeit t durch das poröse Medium diffundiert ist dabei abhängig von der effektiven Diffusionskonstante D_{eff} , der Länge l des Mediums, der Porosität ε und der Randkonzentration c_0 . Die Tortuosität τ geht über die effektive Diffusionskonstante D_{eff} ein (4.18).

Abschätzung der Tortuosität

Die Software *COMSOL Multiphysics* wurde genutzt, um dreidimensionale Geometrien zu erzeugen und die Diffusion durch derartige Strukturen mit Hilfe der finiten Elemente Methode zu simulieren. Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Geometrie, die als Repräsentation der Beschichtung AluCO1 verwendet wurde. Die blau dargestellten Kugeln repräsentieren die Aluminiumoxidpartikel. Der Kugeldurchmesser $d = 13$ nm entspricht der Primärpartikelgröße des Aluminiumoxidpulvers, das als Grundlage für die AluC-Beschichtungen verwendet wurde. Die Dichte der Kugeln wurde derart gewählt, dass die jeweilige gemessene Porosität der einzelnen Beschichtungen erzeugt wurde. Es wurde die Diffusion in den Leerräumen zwischen den einzelnen Kugeln betrachtet, daher wurde die grün abgebildete Struktur komplementär zu den blauen Kugeln erzeugt. Abbildung 4.5 zeigt allerdings nur einen Ausschnitt aus der generierten Struktur. Diese Struktur wurde periodisch wiederholt bis die Dicke der jeweiligen Schicht erreicht war.

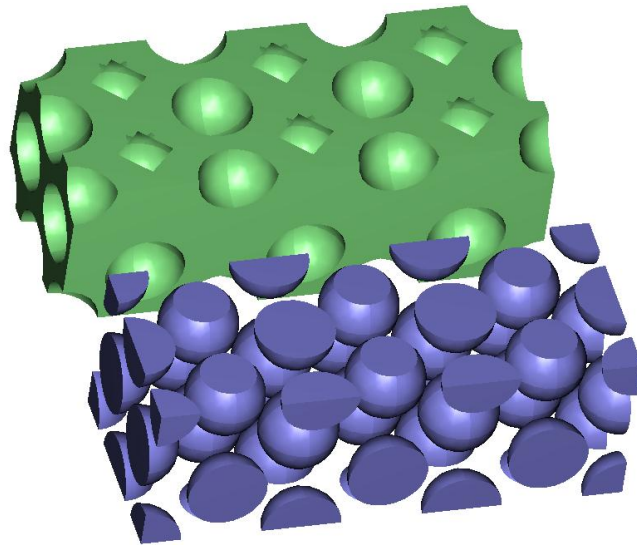


Abbildung 4.5: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Beispiel-Modell zur Repräsentation der Schichten

Die Parameter für diese Strukturen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Dicke und Porosität der jeweiligen Beschichtung wurden aus Tabelle 3.3 übernommen. Die Porosität ϵ_{COMSOL} ist die des verwendeten Kugelmodells. Die Modelle wurden derart gestaltet, dass die Porosität nicht stark vom jeweils gemessenen Wert abweicht. Die Tortuosität τ wurde wie im Folgenden beschrieben bestimmt.

Tabelle 4.5: Parameter für die dreidimensionalen Kugelmodelle zur Bestimmung der Tortuosität τ . Neben der Porosität ϵ_{Mes} und der Dicke der Beschichtung, die durch Messungen bestimmt wurden, sind die Porosität der Kugelmodelle ϵ_{COMSOL} , die bestimmte Tortuosität τ_{COMSOL} aufgeführt.

Beschichtung	ϵ_{Mes}	Dicke [nm] (Messung)	ϵ_{COMSOL}	τ_{COMSOL}
AluC01	0.775	529	0.790	1.13
AluC02	0.788	1078	0.799	1.11
AluC03	0.846	3206	0.780	1.07
Bo01	0.479	158	0.493	1.29
Bo02	0.471	779	0.497	1.35
Alk01	0.052	140	0.110	2.96
TiW74001	0.775	239	0.781	1.11
TiW74002	0.763	554	0.769	1.11
TiW74003	0.721	1010	0.727	1.13
TiSG01	0.515	90	0.526	1.25

Die Tortuosität ist eine Eigenschaft der Geometrie in der die Diffusion stattfindet. Aus diesem Grund können die Randbedingungen bzw. die Diffusionskonstante, die zur numerischen Berechnung der Diffusion in den 3D-Modellen notwendig sind, willkürlich ausgewählt werden. Für die linke Seite des Modells wurde eine konstante

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Konzentration auf $c_0 = 10 \text{ mol/m}^3$ festgelegt. Auf der rechten Seite des Modells wurde eine konstante Konzentration $c = 0 \text{ mol/m}^3$ gesetzt. Diese Randbedingung basiert auf der Annahme, dass das Glas welches auf die Beschichtung folgt eine größere Menge an Quecksilber aufnehmen kann als durch Diffusion an die Grenzfläche zwischen Glas und Beschichtung gelangt. Die zeitabhängige Diffusion wurde mit einer willkürlich festgelegten Diffusionskonstante von $D = 0.003 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis zu einem Zeitpunkt $t = 1000 \text{ h}$ berechnet. Aus der resultierenden Konzentration c wurde die Menge Q ausgewertet, die an der Grenzfläche zum Glas ankommt.

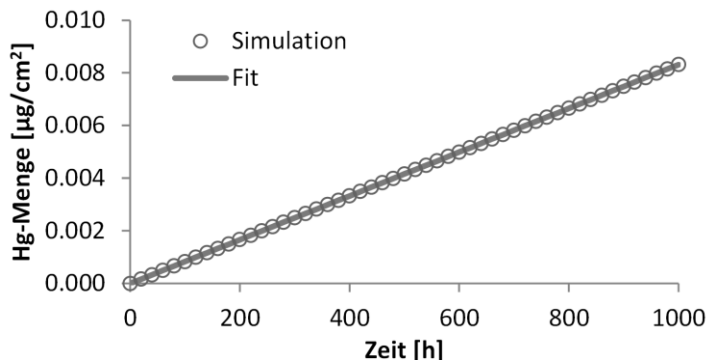


Abbildung 4.6: Ergebnis der Simulation für das AluCO1-Modell (Kreise) und Fit mittels der Lösung (Gleichung 4.24) der eindimensionalen, parametrisierten Diffusionsgleichung (Linie) für $\tau = 1.13$.

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis der Simulation für das Modell der AluCO1-Beschichtung und einen Fit mittels Gleichung 4.24. Die Tortuosität τ wurde als Fit-Parameter verwendet. Für $\tau = 1.13$ ist eine sehr gute Anpassung des simulierten Diffusionsprozesses möglich. Diese Abschätzung der Tortuosität τ wurde für alle Beschichtungen durchgeführt. Tabelle 4.5 zeigt die Tortuositäten die auf diese Weise ermittelt wurden.

4.3.1. Gasdiffusion

Die bisherigen Ausführungen zur Modellierung eines Diffusionsprozesses werden benutzt, um zu überprüfen ob ein Gasdiffusionsprozess durch die Poren der Beschichtung den gemessenen Quecksilberverbrauch erklären kann. Die Messergebnisse haben gezeigt, dass das Quecksilber sowohl in der Beschichtung als auch im Glas zu finden ist. Die Schichtdicke, Porosität und die Tortuosität wurden bereits gemessen bzw. abgeschätzt. Als unbekannte ergeben sich folglich die effektive Diffusionskonstante D_{eff} und die Randkonzentration c_0 . Die Randkonzentration wurde wie bereits in der Beschreibung des Ratenmodells aufgeführt mit einem Wert von $3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ abgeschätzt.

Abschätzung der Diffusionskonstante

Da in diesem Abschnitt die Gasdiffusion durch die Poren als Transportmechanismus modelliert wird, ist es notwendig die Diffusionskonstante für Quecksilber in dem Füllgas der Lampe abzuschätzen. Nach dem Buch von Hirschfelder et al. geschieht dies über die Chapman-Enskog Gleichung [75]:

$$D = 2.6280 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 (M_1 + M_2) / (2M_1 M_2)}}{p \sigma_{1,2} \Omega_{1,2}^{(1,1)} (k_B T / \epsilon_{1,2})} \quad (4.25)$$

$$\text{mit } \sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \text{ und } \epsilon_{1,2} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$$

Die Diffusionskonstante D in m^2/s ist abhängig von der Temperatur T in Kelvin, dem Druck p in Atmosphären, den molaren Massen der diffundierenden Spezies M_1 und der molaren Masse des Mediums M_2 . Die Parameter $\sigma_{1,2}$ in \AA , ϵ in J und Ω (dimensionslos) ergeben sich aus dem Lennard-Jones-Potential für Quecksilber und Argon bzw. Krypton (siehe Tabelle 4.6). Die Lampen wurden mit einem Fülldruck p von 4 mbar hergestellt. Als Temperatur wurde die cold-spot Temperatur von 40 °C verwendet.

Tabelle 4.6: Parameter zur Berechnung der Diffusionskonstanten von Quecksilber-Gasdiffusion in Argon bzw. Krypton. Aufgeführt sind die molaren Massen [76] und die Parameter für die Wechselwirkung von Quecksilber mit Argon bzw. Krypton, berechnet aus dem Lennard-Jones-Potential [75].

	M	$\sigma_{1,2}$ [\AA]	$\Omega_{1,2}^{(1,1)}$	$k_B T / \epsilon_{1,2}$
Hg	200.59	-	-	-
Ar	39.95	3.158	1.476	0.123
Kr	83.80	3.254	1.667	0.099

Für Quecksilber in Argon bzw. Krypton ergibt sich ein Wert von $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Das Füllgas der Lampen besteht aus einer 1:1 Mischung von Argon und Krypton. Der tatsächliche Diffusionskoeffizient von Quecksilber in diesem Gas liegt zwischen den Diffusionskoeffizienten in Argon bzw. Krypton.

Vergleich zwischen Modell und Messung

Das bis jetzt beschriebene Modell zur Hg-Diffusion in den Schutzschichten soll an dieser Stelle mit den Ergebnissen der Experimente mit den 18W-Schutzschichtlampen verglichen werden, da für diese Versuche Hg-Messungen bei drei verschiedenen Brenndauern zur Verfügung stehen. Durch Variation der Diffusionskonstanten wurde eine Anpassung der Menge Q_t an die gemessene Quecksilberkonzentration im Glas durchgeführt. Aus dieser Anpassung ergeben sich Diffusionskonstanten in einer Größenordnung von $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei einer Diffusionskonstante dieser Größenordnung wird der Betrag des Exponenten in Gleichung 4.19 in Kombination mit den anderen Größen immer noch so groß, dass der Exponentialterm für Zeiten in der Größenordnung der maximalen Lampenbrenndauer (2000 h) vernachlässigbar wird; die Diffusion befindet sich im stationären Zustand. Die Konzentration steigt somit linear mit x an. Am Ende des Modells bei $x = l$ erreicht die Konzentration die Randkonzentration c_0 . Um die Menge an Quecksilber M_{Schicht} auszuwerten, die sich in der Schicht befindet, muss über die Konzentration integriert werden:

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

$$M_{Schicht} = A \int_0^l c(x, t) dx = A \frac{c_0 l}{2} \quad (4.26)$$

Mit der Randkonzentration $c_0 = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ und einer angenommenen Dicke der Modellschicht von $l = 500 \text{ nm}$ ergibt sich eine Quecksilberkonzentration in der Schicht von $3.1 \cdot 10^{-6} \text{ } \mu\text{g/cm}^2$. Die RBS-Messungen ergeben allerdings Quecksilberkonzentration in einer Größenordnung von 10^{-1} bis $10^0 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$.

Das Diffusionsmodell in der Art und Weise wie es hier vorgestellt wurde kann die Versuchsergebnisse nicht wiedergeben. Die Quecksilbermengen, die im Glas gemessen wurden, können unter Verwendung einer sehr kleinen Diffusionskonstante in der richtigen Größenordnung wiedergegeben werden. Die Quecksilbermenge in der jeweiligen Schicht wird von dem vorliegenden Modell allerdings stark unterschätzt. Die Diffusionskonstanten, die sich aus der Anpassung mit dem beschriebenen Diffusionsmodell ergeben, sind um zwölf Größenordnungen kleiner als die theoretische Diffusionskonstante nach der Chapman-Enskog-Gleichung. Der Transport des Quecksilbers durch die Schutzschicht scheint folglich nicht über einen Gasdiffusionsprozess im Porenraum der Beschichtungen abzulaufen.

4.3.2. Festkörperdiffusion

Ein weiterer Prozess der prinzipiell als Transportprozess berücksichtigt werden muss, ist die Festkörperdiffusion. Dieser Begriff wird hier so verwendet, dass er sowohl die Diffusion durch das Kristallgitter als auch die Korngrenzendiffusion einschließt. Dem Autor sind keine experimentellen Daten zur Diffusion von Quecksilber in Aluminiumoxid oder Titandioxid bekannt. Es gibt allerdings Untersuchungen zur Festkörperdiffusion von Quecksilber in verschiedenen Materialien (Zn, Ag_3Sn , Ag_2Hg_3 , Sn, KCl, $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$). Aus diesen Untersuchungen ergeben sich Diffusionskonstanten die sich von 10^{-6} bis $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ erstrecken [77,78,79,80,81,82].

Die Beschreibung der Festkörperdiffusion im porösen Medium muss genauso erfolgen wie die Beschreibung der Gasdiffusion. Die Tortuosität wird in erster Näherung als genauso groß angenommen wie bei der Gasdiffusion. Die Porosität für die Festkörperdiffusion ε_{FK} muss dagegen den komplementären Wert zu der Porosität für die Gasdiffusion ε_{Gas} annehmen:

$$\varepsilon_{FK} = 1 - \varepsilon_{Gas} \quad (4.27)$$

Da sowohl die Porosität als auch die Tortuosität Werte in der gleichen Größenordnung annehmen, muss auch die Diffusionskonstante, welche die beste Anpassung an die Messwerte ergibt, von der gleichen Größenordnung sein wie schon bei der Gasdiffusion ($10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$). Diese bewegt sich im Bereich der in der Literatur angegebenen Diffusionskonstanten. Die Annahme, dass es sich bei dem in der Lampe auftretenden Transportprozess um eine Festkörperdiffusion handelt scheint folglich sinnvoller als die

Annahme der Gasdiffusion durch den Porenraum. Die untersuchten Schichten sind teilweise allerdings sehr porös. Da die Diffusionskonstante in Gasen deutlich größer als in Festkörpern ist, ist es unwahrscheinlich, dass das Quecksilber tatsächlich in die Oxidpartikel diffundiert. Weiterhin ist zu bedenken, dass das Quecksilber auch nasschemisch nachgewiesen werden kann. Bei der nasschemischen Präparation wird das Quecksilber durch Salpetersäure aus der Beschichtung gelöst. Salpetersäure ist nicht in der Lage Aluminiumoxid oder Titandioxid aufzulösen. Es ist folglich zu erwarten, dass Quecksilber, das sich innerhalb eines Oxidpartikels befindet, mit der nasschemischen Methode nicht nachzuweisen ist. Der Ansatz der Festkörperdiffusion löst außerdem nicht das Problem der Quecksilbermenge innerhalb der Beschichtung. Es stellt sich vollkommen analog zur Gasdiffusion dar.

4.3.3. Oberflächendiffusion

Ein weiterer möglicher Transportprozess ist die Diffusion auf den Porenoberflächen. Diese wird ebenfalls durch die Diffusionsgleichung 4.17 beschrieben, die in diesem Fall nur auf der Porenoberfläche gilt. Für den Fall einer Oberflächendiffusion muss die Porosität des Mediums ebenfalls berücksichtigt werden. Auf zweidimensionalen nicht gekrümmten Oberflächen können die Begriffe Porosität und Tortuosität wie bisher verwendet werden. Bei der Betrachtung der Oberflächendiffusion auf gekrümmten Oberflächen in drei Dimensionen muss man diese Begriffe allerdings etwas verallgemeinern. Abbildung 4.7 zeigt eine Simulationsgeometrie in blau und die Struktur, die benutzt wurde um diese Geometrie zu erzeugen, in grün.

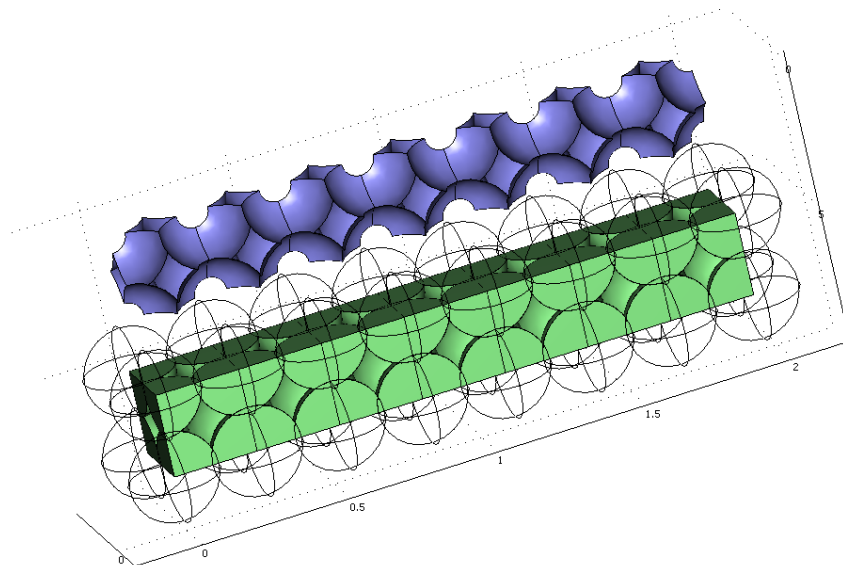


Abbildung 4.7: Geometrie zur Simulation der Oberflächendiffusion

Das Modell wurde aus sich überschneidenden Kugeln generiert. Diese sind in Abbildung 4.7 durch Querschnittskreise angedeutet. Die Kugelanordnung wurde anschließend auf ein quaderförmiges Volumen beschränkt. Die blaue Zeichnung stellt nur die Oberflächen dieser überschneidenden Kugelschalen in dem betrachteten Volumen

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

dar. Die Software COMSOL Multiphysics® wurde benutzt, um Diffusion auf diesen in blau dargestellten Flächen zu simulieren. Analog zu der Vorgehensweise in Abschnitt 4.3 wurde die Menge Q_t aus der Simulation ausgewertet, um die Tortuosität τ näherungsweise zu bestimmen.

Für den Fit in Abbildung 4.8 wurde sowohl die Tortuosität als auch die Porosität als Fit-Parameter verwendet. Für die Porosität hat sich ein Wert von $\varepsilon = 1.44$ und für die Tortuosität $\tau = 1.79$ ergeben. Der Wert für die Tortuosität scheint im bisherigen Kontext plausibel zu sein. Der Wert für die Porosität scheint auf den ersten Blick nicht sinnvoll zu sein, da bereits erwähnt wurde, dass die Porosität einen Wert kleiner eins annehmen muss. Ein Wert größer eins bedeutet, dass das Porenvolumen größer als das Gesamtvolumen ist. Dies ergibt für eine Gasdiffusion durch ein Medium keinen Sinn. Für Volumendiffusion ist die Porosität der Quotient aus dem für die Diffusion zugänglichen Volumen und dem Gesamtvolumen. Das Diffusionsvolumen wird also auf das Gesamtvolumen normiert. Für die Oberflächendiffusion ist nicht klar auf welche Fläche normiert werden soll, da zweidimensionale Oberflächen im dreidimensionalen Raum betrachtet werden. Aus diesem Grund kann es bei einer derartigen Anwendung der Porosität zu Werten größer als eins kommen. Die Porosität steht in diesem Falle allerdings nicht mehr für das für die Diffusion zur Verfügung stehende relative Volumen.

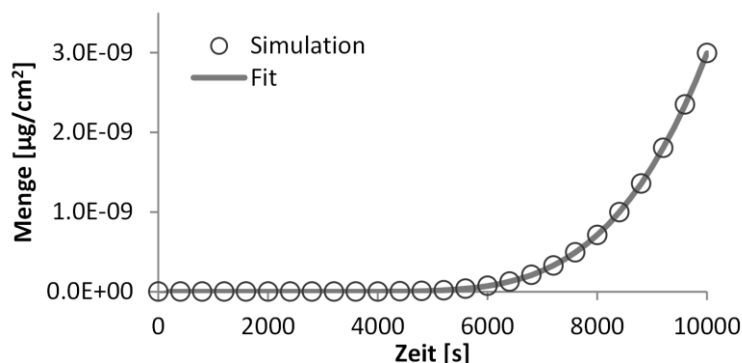


Abbildung 4.8: Simulation der Oberflächendiffusion und Fit mittels eines eindimensionalen Diffusionsmodells für Oberflächendiffusion nach Gleichung 4.24

Die Oberflächendiffusion kann, wie soeben ausgeführt, genauso wie die Porendiffusion bzw. Festkörperdiffusion behandelt werden, falls der Begriff der Porosität derart erweitert wird, dass er größer als eins werden kann. Die Werte für die Porosität und die Tortuosität weichen nur wenig von den Werten für die Porendiffusion ab, so dass man auch hier Diffusionskonstanten in der gleichen Größenordnung erhält. In der Literatur ist keine Diffusionskonstante für Quecksilber auf Aluminiumoxid zu finden. Cussler stellt lediglich fest, dass sich Oberflächendifusionskonstanten ganz allgemein im Bereich zwischen 10^{-7} und 10^{-11} m^2/s bewegen [83]. Eine theoretische Berechnung der Diffusionskonstante von Silberatomen auf Aluminiumoxidoberflächen wurde von Meyer et. al. durchgeführt [84]. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Konstante für die

Oberflächendiffusion sehr stark von der Art der Oberflächenterminierung abhängt und geben Werte zwischen $3 \cdot 10^{-26}$ und $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ an.

4.3.4. Knudsen-Diffusion

Die Knudsen-Diffusion ist ein Spezialfall der Diffusion in porösen Medien. Die bisherigen Betrachtungen basierten auf der Annahme, dass die Diffusion in den Poren sich nicht von der Diffusion in einem homogenen Medium unterscheidet. Dies ist dann der Fall, wenn die Teilchen deutlich öfter miteinander als mit der Porenwand kollidieren. Werden die Poren allerdings sehr klein, so ist diese Bedingung nicht mehr zu erfüllen. Die mittlere freie Weglänge der diffundierenden Spezies wird größer als die geometrische Begrenzung. Die Knudsen-Diffusion im porösen Medium wird ebenfalls durch Gleichung 4.18 beschrieben, jedoch ändert sich der Wert für die Diffusionskonstante. Unter der Annahme gerader, zylindrischer Poren gilt für die Diffusionskonstante der Knudsen-Diffusion D_{Kn} [85]:

$$D_{Kn} = \frac{4}{3} r \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \quad (4.28)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient D_{Kn} ist abhängig von dem Porenradius r , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T und der molaren Masse M der diffundierenden Spezies. Für Quecksilbergas ergibt sich mit einem angenommenen Porenradius von 5 nm bei Raumtemperatur eine Diffusionskonstante von $6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Knudsen-Diffusionskonstante ist mehrere Größenordnungen größer als die Diffusionskonstante, die zur Beschreibung der Messwerte erforderlich ist. Knudsen-Diffusion scheint folglich nicht der relevante Transportprozess zu sein.

4.3.5. Diffusion und Reaktion

Bisher wurde in diesem Abschnitt nur die Diffusion als Transportmechanismus diskutiert. Mit einem einfachen Diffusionsmodell ist es allerdings nur möglich die Quecksilbermenge im Glas zu modellieren. Die Quecksilbermengen, die in einem solchen Modell in der Beschichtung zu finden sind, sind allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner als die gemessenen Mengen. Eine mögliche Lösung für dieses Problem ist das Einführen eines Reaktionsterms, der eine chemische Reaktion des Quecksilbers innerhalb der Beschichtung beschreibt. Die Reaktion führt dazu, dass das Quecksilber nicht mehr mobil ist und auf diese Weise nicht mehr am Diffusionsprozess teilnimmt. Es wird angenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Quecksilberkonzentration ist. Als Proportionalitätsfaktor wird die Reaktionsrate r eingeführt (4.29).

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} - r c \quad (4.29)$$

Lösung der Differentialgleichung

Die Gleichung wurde numerisch mit Hilfe von Differenzengleichungen gelöst, d.h. die Konzentration c wird nicht für kontinuierliches t und x gelöst sondern für ein Gitter von diskreten Punkten wie es in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Die Punkte ergeben sich durch die Unterteilung in n Intervalle in x -Richtung und m Zeitschritte. Die Werte $c_{0,0}$ bis $c_{n,0}$ für die Orte x_0 bis x_n zum Zeitpunkt t_0 müssen als Anfangsbedingung gegeben sein. Die Werte $c_{0,0}$ bis $c_{0,m}$ und $c_{n,0}$ bis $c_{n,m}$ sind durch die Randbedingungen bestimmt. Bei Verfahren mit Differenzengleichungen wird zwischen expliziten und impliziten Verfahren unterschieden. Bei expliziten Verfahren hängen die Werte für einen Zeitpunkt t_{j+1} nur von den Werten des vorherigen Zeitschrittes t_j ab. Bei diesen Verfahren können die Werte $c_{i,j+1}$ nacheinander berechnet werden. Bei impliziten Verfahren hängen die Werte $c_{i,j+1}$ zusätzlich von den benachbarten Werten zum gleichen Zeitpunkt ab ($c_{i-1,j+1}$ und $c_{i+1,j+1}$). Dies ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

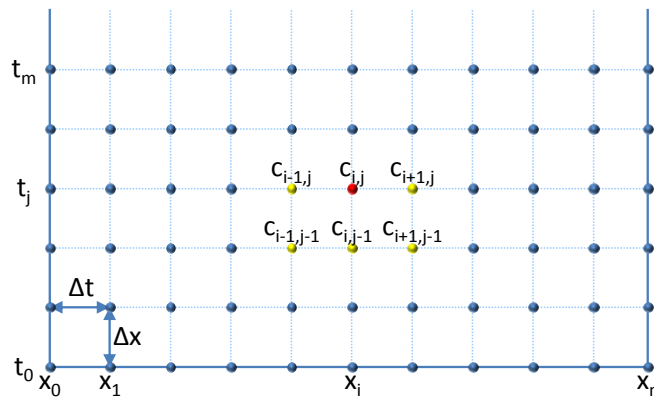


Abbildung 4.9: Skizze zur Veranschaulichung der numerischen Vorgehensweise

Beim impliziten Verfahren ist der Wert an dem rot markierten Punkt abhängig von den Werten bei allen gelb markierten Punkten. Da die benachbarten Werte beim Zeitschritt $j+1$ nicht bekannt sind, muss für jeden Zeitschritt ein Gleichungssystem mit $n-1$ Gleichungen gelöst werden. Zur Lösung der Diffusions-Reaktionsgleichung wurde das implizite Crank-Nicolson-Verfahren verwendet [71,86]. Die Näherung für die Zeitableitung ergibt sich aus der Taylorentwicklung von $c_{i,j+1}$ um $c_{i,j}$:

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + \Delta t \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (4.30)$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{i,j} = \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (4.31)$$

Der Fehler $O(\Delta t)$, der durch diese Näherung gemacht wird, ist von der Größenordnung des Zeitschritts Δt . Die Näherung für die zweite Ortsableitung erhält man auf ähnliche Art und Weise:

$$c_{i+1,j} = c_{i,j} + \Delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (4.32)$$

$$c_{i-1,j} = c_{i,j} - \Delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{i,j} + \frac{1}{2} (\Delta x)^2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} + \dots \quad (4.33)$$

Die Näherung für die zweite Ortsableitung ergibt sich durch Addition der beiden Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (4.34)$$

Analog dazu kann die Ortsableitung für den Zeitpunkt t_{j+1} hergeleitet werden. Beim Crank-Nicolson-Verfahren wird für die Näherung der zweiten Ortsableitung der Mittelwert der beiden Näherungen für t_j und t_{j+1} verwendet:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{i,j} \approx & \frac{1}{2} \left(\frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} \right. \\ & \left. + \frac{c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Als Näherung für den Wert von c zum Zeitpunkt t_j wird ebenfalls der Mittelwert für die Werte bei t_j und t_{j+1} verwendet. Einsetzen von Gleichung 4.31 und 4.35 in Gleichung 4.29 ergibt:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta t} = & D_{eff} \frac{1}{2} \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j} + c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} \\ & - r \frac{c_{i,j+1} + c_{i,j}}{2} \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$i = 1, \dots, n-1; j = 0, \dots, m-1$$

Die Werte zum Zeitschritt $j+1$ sollen ausgehend von den Werten beim Zeitschritt j bestimmt werden. Aus diesem Grund ist es sinnvoll Gleichung 4.36 umzustellen:

$$\begin{aligned} c_{i,j+1} \left(\varepsilon + D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{r}{2} \Delta t \right) - D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{i+1,j+1} + c_{i-1,j+1}) \\ = c_{i,j} \left(\varepsilon - D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - \frac{r}{2} \Delta t \right) + D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{i+1,j} + c_{i-1,j}) \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$i = 1, \dots, n-1; j = 0, \dots, m-1$$

Gleichung 4.37 beschreibt ein Gleichungssystem folgender Struktur:

$$A \cdot \vec{x} = \vec{d} \quad (4.38)$$

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

$$\begin{bmatrix} b_1 & e_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ a_2 & b_2 & e_2 & 0 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & 0 & a_{n-2} & b_{n-2} & e_{n-2} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & a_{n-1} & b_{n-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{1,j+1} \\ c_{2,j+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ c_{n-2,j+1} \\ c_{n-1,j+1} \end{bmatrix} \\
 = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ d_{n-2} \\ d_{n-1} \end{bmatrix}$$

Die Matrix A und die beiden Vektoren \vec{x} und \vec{d} entsprechen unter Berücksichtigung der Randbedingungen $c_{0,j} = c_0$ und $c_{n,j} = 0$ den folgenden Ausdrücken des Diffusionsproblems:

$$\begin{aligned}
 a_i &= e_k = -D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} \quad \begin{matrix} i = 2, \dots, n-1 \\ k = 1, \dots, n-2 \end{matrix} \\
 b_i &= \varepsilon + D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} + \frac{r}{2} \Delta t \quad i = 1, \dots, n-1 \\
 x_i &= c_{i,j+1} \quad \begin{matrix} i = 1, \dots, n-1 \\ j = 0, \dots, m \end{matrix} \quad (4.39)
 \end{aligned}$$

$$d_i = \begin{cases} c_{1,j} \left(\varepsilon - D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - \frac{r}{2} \Delta t \right) + D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{2,j} + 2c_0) & i = 1 \\ c_{i,j} \left(\varepsilon - D_{eff} \frac{\Delta t}{\Delta x^2} - \frac{r}{2} \Delta t \right) + D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{i+1,j} + c_{i-1,j}) & i = 2, \dots, n-1 \end{cases}$$

Das tridiagonale Gleichungssystem lässt sich mit Hilfe des folgenden Algorithmus lösen [87]. Gegeben sei ein Gleichungssystem wie in 4.38. Als Hilfsgrößen werden e_i' und d_i' definiert:

$$\begin{aligned} e_i' &= \begin{cases} \frac{e_1}{b_1} & i = 1 \\ \frac{e_i}{b_i - e_{i-1}' a_i} & i = 2, \dots, n-2 \end{cases} \\ d_i' &= \begin{cases} \frac{d_1}{b_1} & i = 1 \\ \frac{d_i - d_{i-1}' a_i}{b_i - e_{i-1}' a_i} & i = 2, \dots, n-1 \end{cases} \end{aligned} \quad (4.40)$$

Die Werte für e_i' und d_i' werden beginnend bei $i = 1$ berechnet. Aus diesen Werten kann direkt die Lösung \vec{x} berechnet werden:

$$x_i = \begin{cases} d_n' & i = n \\ d_i' - e_i' x_{i+1} & i = n-1, \dots, 1 \end{cases} \quad (4.41)$$

Vergleich von Modell und Messung

Die Berechnung der Quecksilbermenge im Glas wurde wie in Gleichung 4.21 beschrieben durchgeführt. Zur Auswertung der Quecksilbermenge, die in der Schicht gebunden ist, wurde folgende Integration durchgeführt:

$$c_{\text{Schicht}}(t) = \frac{1}{d} \int_0^t \int_0^d r c(x, t') dx dt' \quad (4.42)$$

Die Messwerte mit den zugehörigen Modellkurven sind in Anhang D aufgetragen. Die Werte für die Diffusionskonstante D und die Reaktionsrate r , die zu den jeweiligen Modellkurven führen, sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Tabelle 4.7: Parameter des Diffusionsmodells für die Anpassung an die Quecksilbermessungen der 18W-Schutzschichtlampen unter Berücksichtigung der gemessenen Quecksilbermengen in der Beschichtung und im Glas. Neben der Diffusionskonstante D und der Reaktionskonstante r ist die effektive Diffusionskonstante D_{eff} aufgeführt in die sowohl die Porosität als auch die Tortuosität nach Gleichung 4.18 eingehen.

Beschichtung	D_{eff} [10^{-15} m ² /s]	D [10^{-15} m ² /s]	r [1/s]
AluC01	30.3	7.39	0.100
AluC02	25.0	11.1	0.0802
AluC03	1601	48.7	0.0856
Bo01	1.30	2.87	1.05
Bo02	62.7	39.2	0.711
Alk01	191	53.2	0.987
TiW74001	2.71	0.904	0.149
TiW74002	0.864	0.960	0.0025
TiW74003	0.870	0.870	0.0020
TiSG01	0.324	0.324	0.135

Abbildung 4.10 zeigt die Daten aus Tabelle 4.7 als Säulendiagramm:

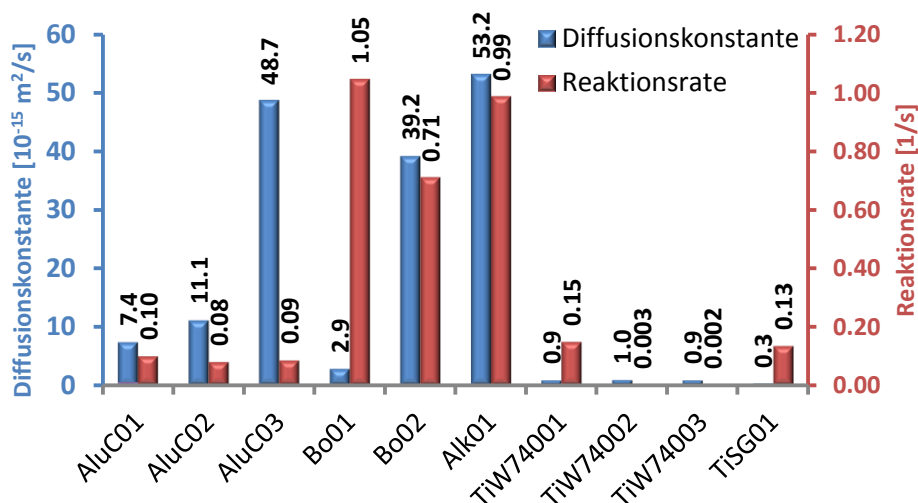


Abbildung 4.10: Parameter des Diffusionsmodells für die Anpassung an die Quecksilbermessungen der 18W-Schutzschichtlampen

Die Parameter des Diffusionsmodells zeigen einige Hinweise auf direkte Zusammenhänge mit verschiedenen Schichteigenschaften. Die Diffusionskonstanten der Titandioxidpulverbeschichtungen (TiW74001, 02, 03) weisen eine sehr ähnliche Diffusionskonstante auf. Die Reaktionsraten stimmen für die mittlere und für die dicke Schicht ebenso nahezu überein. Die dünne Schicht hat im Vergleich zu den anderen beiden Beschichtungen eine stark erhöhte Reaktionsrate. Bei den Aluminiumoxidpulverbeschichtungen (AluC01, 02, 03) zeigt sich ein etwas anderes Bild. Die Reaktionsraten sind bei allen drei Aluminiumoxidpulverbeschichtungen etwa gleich groß. Die Diffusionskonstanten von AluC01 und AluC02 sind etwa gleich groß während die Beschichtung AluC03 eine auffällig große Diffusionskonstante aufweist. Dieser unerwartete

Effekt lässt sich leicht erklären, wenn man die Aufnahmen des optischen Mikroskops (Abbildung 3.3) und des Rasterelektronenmikroskops (Abbildung 3.12) betrachtet. Die Schicht AluCO3 ist im Gegensatz zu den anderen beiden AluC-Beschichtungen von einer großen Anzahl an Rissen durchzogen. Der Quecksilbertransport zum Glas wird durch diese Risse stark erhöht. Das Modell berücksichtigt diese Risse nicht, daher wird der schnelle Quecksilbertransport durch die Risse durch eine hohe Diffusionskonstante beschrieben. Die Titandioxid-Sol-Gel-Beschichtung weist ebenfalls eine große Anzahl an Rissen auf (Abbildung 3.9). Die Diffusionskonstante hat hier überraschenderweise trotzdem einen sehr kleinen Wert. Die im Verhältnis zur Diffusionskonstante sehr große Reaktionsrate verhindert trotzdem weitgehend den Quecksilbertransport ins Glas.

Die Böhmit-Schichten (Bo01, 02) sowie die Alkoxidschicht (Alk01) fallen durch sehr große Reaktionsraten auf. Auch bei den Titandioxidschichten ergibt sich für die Sol-Gel-Schicht eine große Reaktionsrate. Mögliche Gründe für diese hohen Reaktionsraten werden in Kapitel 4.4 diskutiert. Die Titandioxidschichten weisen im Allgemeinen eine sehr viel niedrigere Diffusionskonstante als die Aluminiumoxidschichten auf.

Diskussion der Modelleigenschaften

Das Diffusionsmodell ermöglicht die Beschreibung der gebundenen Quecksilbermengen durch die zwei Parameter Diffusionskonstante D und Reaktionsrate r . Darüber hinaus können die Parameter teilweise direkt mit Beschichtungseigenschaften verknüpft werden. So haben die Pulverbeschichtungen, außer die jeweils dünnste, die kleinsten Reaktionsraten. Die jeweils dünnste Pulverschicht hat eine deutlich höhere Reaktionsrate als die dickeren Pulverschichten. Es ist vorstellbar, dass die chemische Bindung des Quecksilbers durch das Plasma katalysiert wird. Da die Plasmakomponenten nicht tief in die Schicht eindringen können, wirkt eine derartige Reaktion nur an der Beschichtungsoberfläche. Je dünner die Schicht ist, desto größer ist folglich der Einfluss dieser plasmainduzierten Reaktion auf die ermittelte Reaktionsrate, da diese im Modell eine Eigenschaft ist, die über die ganze Schichtdicke konstant bleibt. Der Einfluss der Plasmakomponenten auf die Reaktion wird in Kapitel 4.4.3 diskutiert.

Das Modell ist weiterhin in der Lage, den Prozess der Bindung und den Prozess des Transports voneinander zu separieren. So hat die dicke AluC-Schicht (AluC02) eine hohe Diffusionskonstante aufgrund von Rissen in der Beschichtung. Die ermittelte Reaktionsrate stimmt dagegen mit der Reaktionsrate der dünneren Beschichtung überein. Dies bedeutet, dass der Reaktionsprozess in allen drei AluC-Beschichtungen gleich abläuft. Die Transporteigenschaften hängen dagegen von den geometrischen Eigenschaften der Beschichtung ab; z.B. können Risse in der Beschichtung die Transportgeschwindigkeit stark erhöhen. Die Sol-Gel-Schichten erweisen sich durch die Betrachtung mit diesem Modell als relativ schlechte Schutzschichten, da sie eine vergleichsweise große Reaktionsrate besitzen. Die Reaktionsrate ist für den Gesamtquecksilberverbrauch der Lampe als wichtiger zu bewerten als die Diffusionskonstante,

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

da die Reaktionsrate maßgeblich die Quecksilbermenge in der Beschichtung bestimmt, die im Allgemeinen deutlich größer ist als die Menge im Glas.

Das an dieser Stelle diskutierte Diffusions- und Reaktionsmodell kann die Messwerte zwar gut beschreiben, es weist jedoch Eigenschaften auf, die sich mit der Realität nicht vereinbaren lassen. Die Menge des gebundenen Quecksilbers nimmt für große Zeit t linear zu, weil die Reaktionsrate konstant ist. Allerdings ist davon auszugehen, dass die Beschichtungen eine begrenzte Quecksilberkapazität haben, die für große Zeiten t die Quecksilberaufnahme beschränkt. Zur Behebung dieser Unzulänglichkeiten des Modells wurde es wie im Folgenden beschrieben erweitert.

4.3.6. Diffusion und begrenzte Reaktion

Die Differentialgleichung 4.29 beschreibt die Diffusion und eine Reaktion, die direkt proportional zur Quecksilberkonzentration ist. Eine Gleichung mit einem allgemeinen Reaktionsterm hat folgende Form:

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{eff} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4.43)$$

Dabei bezeichnet q die Konzentration des gebundenen Quecksilbers in der Beschichtung. Im vorhergehenden Modell war die Änderung von q mit der Zeit proportional zur Konzentration c des diffundierenden Quecksilbers. Für das verbesserte Modell wird die Änderung von q wie folgt beschrieben:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = r \left(1 - \frac{q}{q_{max}} \right) c \quad (4.44)$$

Die Änderung von q ist weiterhin proportional zu c . Die Klammer in Gleichung 4.44 geht gegen Null wenn sich die Konzentration des gebundenen Quecksilbers q der maximal möglichen Konzentration q_{max} annähert. Die Differentialgleichungen 4.43 und 4.44 wurden in Anlehnung an das Modell von Ruthven zur Diffusion zwischen und in poröse Partikel erstellt [88]. Das Modell wurde für die Anwendung auf die Quecksilberaufzehrung in Leuchtstofflampen dahingehend vereinfacht, dass keine Diffusion in die einzelnen Partikel modelliert wird. Der Aufzehrungsprozess wird hier als Bindungsprozess an die Oberfläche der Beschichtungspartikel beschrieben. Die Konzentration q_{max} ist dabei ein dritter Anpassungsparameter.

Die Gleichungen 4.43 und 4.44 wurden ebenfalls numerisch gelöst um eine Parameteranpassung durchführen zu können. In Analogie zu Gleichung 4.37 ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$0 = D_{eff} \frac{\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1} + c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}) - (q_{i,j+1} - q_{i,j}) - \varepsilon (c_{i,j+1} - c_{i,j}) \quad (4.45)$$

$$0 = \frac{r}{2} \Delta t \left(1 - \frac{q_{i,j+1} + q_{i,j}}{2q_{max}} \right) (c_{i,j+1} + c_{i,j}) - q_{i,j+1} + q_{i,j}$$

$$i = 1, \dots, n-1; j = 0, \dots, m-1$$

Das Gleichungssystem in Gleichung 4.45 ist nicht linear, weil die Reaktion nicht nur von der Konzentration des mobilen Quecksilbers abhängt, sondern auch von der Konzentration des bereits gebundenen Quecksilbers. Um nichtlineare Gleichungssysteme zu lösen, sind numerische Verfahren notwendig. Zur Lösung des Gleichungssystems 4.45 wurde das Newton-Verfahren benutzt. Gegeben sei eine Funktion $F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ die ein System nichtlinearer Gleichungen erzeugt:

$$F(x) = 0 \quad (4.46)$$

Im vorliegenden Fall steht x für $c_{i,j+1}$ und $q_{i,j+1}$, während Gleichung 4.46 für das System aus Gleichung 4.45 steht. Das Newton-Verfahren ist ein iteratives Verfahren. In einem ersten Schritt wird folgendes Gleichungssystem aufgestellt:

$$\frac{dF(x_k)}{dx_k} \Delta x_k = -F(x_k) \quad (4.47)$$

Das System in Gleichung 4.47 wird mit Hilfe des Eliminationsverfahrens nach Gauß nach Δx_k gelöst. Folgende Gleichung führt dann zum nächsten Wert x_{k+1} :

$$x_{k+1} = x_k + \Delta x \quad (4.48)$$

Eine Herleitung des Verfahrens zeigen zum Beispiel Deuflhard und Hohmann [89]. Die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte ist stark abhängig von der Wahl der Startwerte. Wenn das Newton-Verfahren wie im vorliegenden Fall zur Lösung eines Anfangswertproblems verwendet wird, kann die Lösung des vorhergehenden Zeitschritts als Startwert verwendet werden. Da die Änderungen von einem Zeitschritt zum nächsten klein sind, konvergiert das Verfahren sehr schnell.

Diskussion der Modelleigenschaften

Das Diffusions- und Reaktionsmodell mit begrenzter Reaktion betrachtet zwei unterschiedliche Quecksilberspezies in der Beschichtung und das Quecksilber im Glas. In der Beschichtung gibt es zum einen das mobile Quecksilber, welches sich nach den Regeln der Diffusion im porösen Medium bewegt und zum anderen eine gebundene Form des Quecksilbers, die nicht mobil ist. Abbildung 4.11 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentration des mobilen Quecksilbers.

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

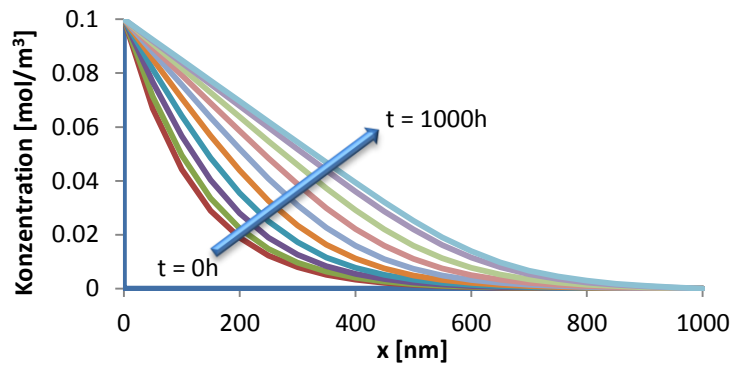


Abbildung 4.11: Zeitliche Entwicklung der Konzentration des mobilen Quecksilbers in der Beschichtung von 0 h bis 1000 h. Das Modell wurde für folgende Parameter berechnet: Diffusionskonstante $D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, Reaktionsrate $r = 0.05 \text{ s}^{-1}$, maximale Quecksilberkonzentration $q_{\text{max}} = 1000 \text{ mol/m}^3$, Randkonzentration $c_0 = 0.1 \text{ mol/m}^3$, Porosität $\varepsilon = 0.7$, Tortuosität $\tau = 1.1$, Schichtdicke $d = 1000 \mu\text{m}$, Zeitschritt für die numerische Lösung der Gleichungssysteme $\Delta t = 200 \text{ s}$.

Die Parameter mit denen dieses Modell als Beispiel berechnet wurde sind in der Bildunterschrift zu finden. Diese Parameter wurden willkürlich gewählt, da Abbildung 4.11 lediglich dazu dienen soll grundsätzliche Eigenschaften des Modells zu zeigen. Die Anfangsbedingung, im Diagramm die blaue Kurve, ist $c = c_0$ für $x = 0$ und $c = 0$ für alle anderen x -Werte. Für große Zeiten ergibt sich die gleiche, stationäre Lösung wie bei der Diffusionsgleichung ohne Reaktionsterm. Wenn die Menge des gebundenen Quecksilbers in der Beschichtung den Maximalwert erreicht hat, kommt die Reaktion zum Stillstand und die Differentialgleichung entspricht der Diffusionsgleichung 4.18.

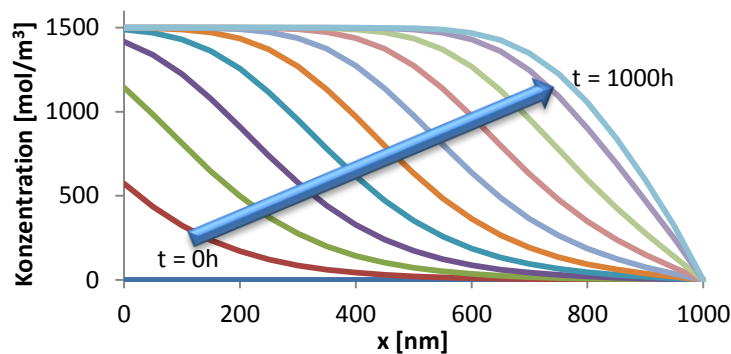


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der gebundenen Quecksilberkonzentration in der Beschichtung von 0 h bis 1000 h. Das Modell wurde für folgende Parameter berechnet: Diffusionskonstante $D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, Reaktionsrate $r = 0.05 \text{ s}^{-1}$, maximale Quecksilberkonzentration $q_{\text{max}} = 1000 \text{ mol/m}^3$, Randkonzentration $c_0 = 0.1 \text{ mol/m}^3$, Porosität $\varepsilon = 0.7$, Tortuosität $\tau = 1.1$, Schichtdicke $d = 1000 \mu\text{m}$, Zeitschritt für die numerische Lösung der Gleichungssysteme $\Delta t = 200 \text{ s}$.

Die Zeitentwicklung der gebundenen Quecksilberkonzentration in der Beschichtung ist in Abbildung 4.12 aufgetragen. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ ist die Menge des gebundenen Quecksilbers Null. Mit zunehmender Zeit steigt die Menge an. Der Anstieg erfolgt von der linken Seite aus bis die vorgegebene maximale Konzentration erreicht ist. Mit zunehmender Zeit wird die gesamte Schicht auf diese Weise aufgefüllt.

Das Integral über die einzelnen Kurven in Abbildung 4.12 ergibt die Quecksilbermenge pro Fläche in der Beschichtung zum jeweiligen Zeitpunkt. Multiplikation mit der Lampenfläche und der Molmasse des Quecksilbers ergibt die Menge des in der Beschichtung gebundenen Quecksilbers. Zur Auswertung der Quecksilbermenge im Glas wird der Gradient der Konzentration am rechten Ende des Modells wie in Gleichung 4.21 ausgewertet. Abbildung 4.13 zeigt die zeitliche Entwicklung der Quecksilbermengen im Glas und in der Beschichtung.

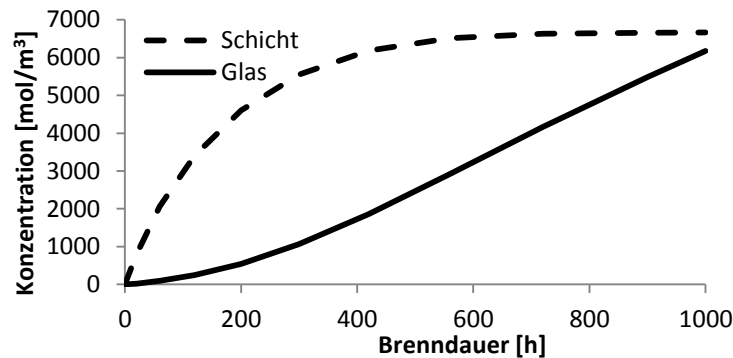


Abbildung 4.13: Zeitliche Entwicklung der in der Schicht und im Glas gebundenen Quecksilbermengen von 0 h bis 1000 h. Das Modell wurde für folgende Parameter berechnet: Diffusionskonstante $D = 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, Reaktionsrate $r = 0.05 \text{ s}^{-1}$, maximale Quecksilberkonzentration $q_{\text{max}} = 1000 \text{ mol/m}^3$, Randkonzentration $c_0 = 0.1 \text{ mol/m}^3$, Porosität $\varepsilon = 0.7$, Tortuosität $\tau = 1.1$, Schichtdicke $d = 1000 \mu\text{m}$, Zeitschritt für die numerische Lösung der Gleichungssystems $\Delta t = 200 \text{ s}$.

Die Menge des in der Beschichtung gebundenen Quecksilbers sättigt für große Zeiten. Die Menge des Quecksilbers im Glas steigt für große Zeiten linear an. Die Abhängigkeit der Quecksilberkonzentrationen von verschiedenen Modellparametern ist in Anhang F aufgeführt. Dort ist zu sehen, wie die Modellkurven auf Veränderungen der einzelnen Parameter reagieren.

Um grundsätzliche Eigenschaften des Modells zu veranschaulichen wurden für die Parameter Porosität, Tortuosität, Diffusionskonstante, Reaktionsrate und Quecksilberkapazität jeweils mehrere Diagramme erstellt, die zeigen welchen Effekt die Veränderung eines einzelnen Parameters hat (Anhang F). Die Porosität, die Tortuosität und die Diffusionskonstante beeinflussen primär den Transportprozess. Die Änderungen im Bindungsverhalten sind auf das veränderte Angebot an Bindungspartner zurückzuführen. Mit größer werdendem Porenvolumen beschleunigt sich der Transport. Dies hat zur Folge, dass die Menge des mobilen Quecksilbers in der Beschichtung und die Menge im Glas erhöht werden. Mit zunehmender Tortuosität wird die Länge des effektiven Wegs innerhalb der Probe größer. Dadurch verlangsamt sich der Transportprozess und es ergibt sich ein gegensätzliches Verhalten im Vergleich zu zunehmender Porosität. Eine Vergrößerung der Diffusionskonstanten hat einen ähnlichen Effekt wie die Veränderung der Porosität, da auch sie die Geschwindigkeit des Transportprozesses erhöht. Der Einfluss der drei bisher genannten Parameter auf die im Glas gebundene Menge ist deutlich größer als der Effekt auf die in der Beschichtung gebundene

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Menge. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Parameter den Transportprozess direkt beeinflussen, während der Bindungsprozess nur durch ein verändertes Angebot an Quecksilber beeinflusst wird. Bei Veränderung des Transportprozesses verändern sich die Mengen in Glas und Beschichtung in derselben Richtung, d.h. dass beide Mengen entweder zunehmen oder abnehmen.

Die Parameter Reaktionskonstante und Quecksilberkapazität beeinflussen direkt den Bindungsprozess. Beide Parameter bewirken eine Zunahme der in der Beschichtung gebundenen Mengen, wenn sie größer werden. In Folge der schnelleren Reaktion wird die Menge an Quecksilber die im Glas ankommt kleiner.

Vergleich von Modell und Messung

Die Konzentration des mobilen Quecksilbers in der Beschichtung ist experimentell nicht zugänglich. Aus diesem Grund wurde zur Validierung des Modells, wie schon bei den vorhergehenden Modellen, eine Parameteranpassung in der Art durchgeführt, dass die gebundenen Quecksilbermengen in der Beschichtung und im Glas aus dem Modell möglichst gut mit den Quecksilbermengen der Messungen an 18W-Schutzschichtlampen übereinstimmen. Die Messwerte und die dazugehörigen Fits sind in Anhang E zu finden. Die Werte für die Parameter sind in Tabelle 4.8 aufgeführt. Die Diffusionskonstanten und Reaktionsraten sind zusätzlich in Abbildung 4.14 als Diagramm aufgetragen. Die maximalen Quecksilbermengen in der jeweiligen Beschichtung sind in Abbildung 4.15 aufgetragen.

Tabelle 4.8: Parameter des Diffusionsmodells für die Anpassung an die Quecksilbermessungen der 18W-Schutzschichtlampen. Neben der Diffusionskonstante D , der Reaktionskonstante r und der maximalen gebundenen Quecksilbermenge $m_{\text{Hg,max}}$ ist die effektive Diffusionskonstante D_{eff} aufgeführt, in die sowohl die Porosität als auch die Tortuosität nach Gleichung 4.18 eingehen.

Beschichtung	$D_{\text{eff}} [10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}]$	$D [10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}]$	$r [1/\text{s}]$	$m_{\text{Hg,max}} [\mu\text{g}]$
AluC01	5.94	8.69	0.315	841
AluC02	8.55	12.1	0.105	1621
AluC03	59.0	76.5	0.223	1866
Bo01	1.45	3.89	2.38	1436
Bo02	25.5	73.3	2.81	4340
Alk01	1.12	63.8	1.37	1866
TiW74001	0.670	0.960	0.221	640
TiW74002	0.652	0.950	0.00251	182
TiW74003	0.634	0.993	0.00758	18.7
TiSG01	0.176	0.429	0.591	90.1

Die Werte für die Diffusionskonstanten und die Reaktionsraten sind den Werten aus dem Diffusions- und Reaktionsmodell mit unbegrenzter Reaktion qualitativ sehr ähnlich. Die Diffusionskonstanten der Titandioxidbeschichtungen sind deutlich kleiner als die der Aluminiumoxidbeschichtungen. Sowohl bei den Titandioxid- als auch bei

den Aluminiumoxidschichten fallen die Sol-Gel-Schichten durch eine relativ zu den Pulverbeschichtungen sehr hohe Reaktionsrate auf. Die Diffusionskonstanten der Titandioxid-Pulverbeschichtungen sind etwa gleich groß. Bei den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen gilt dies nur für die dünne (AluC01) und die mittlere Schicht (AluC02). Die sehr viel größere Diffusionskonstante bei der dicken Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung ist auf Risse in der Beschichtung zurückzuführen. Die Reaktionsraten der Aluminiumoxidbeschichtungen sind etwa gleich groß. Bei den Titandioxidpulverbeschichtungen fällt die dünnste Schicht durch eine große Reaktionsrate auf.

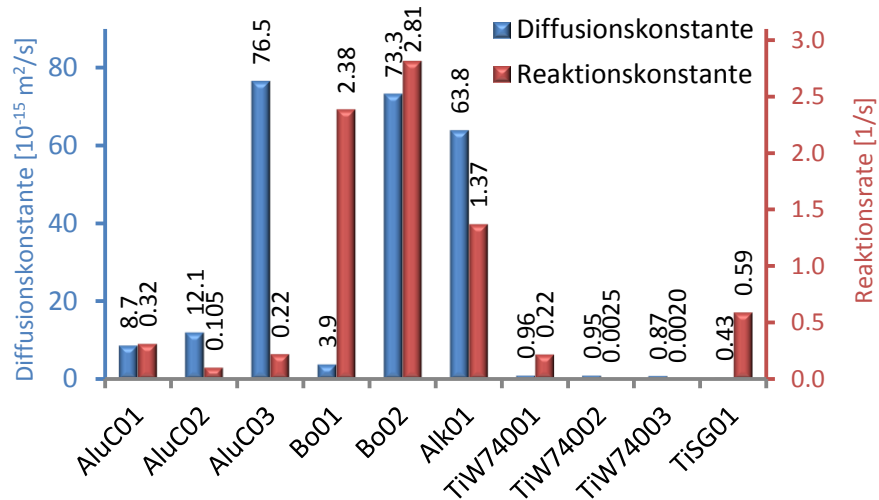


Abbildung 4.14: Werte der Anpassungsparameter Diffusionskonstante D und Reaktionsrate r für die Anpassung der Modellkurven an die Messwerte der 18W-Schutzschichtlampen.

Basierend auf den Annahmen, die dem Model zugrunde liegen, wäre zu erwarten, dass die Diffusionskonstanten der beiden Böhmitschichten (Bo01, Bo02) gleich groß sind. Sie unterscheiden sich jedoch ca. um den Faktor 20. Betrachtet man die Messwerte und die zugehörigen Fits für die Beschichtung Bo02 in Anhang E, so erkennt man, dass die Quecksilbermenge in der Beschichtung bei 100 h bereits sehr hoch ist und sich bis zu 2000 h nur noch sehr wenig ändert. Verantwortlich dafür scheint die sehr große Wassermenge in der Lampe zu sein. Sie führt sehr schnell zur Bindung des Quecksilbers. Möglicherweise findet die entsprechende Reaktion bereits im Plasma statt. Dieser sehr schnelle Prozess wird von dem vorliegenden Modell nicht beschrieben, so dass die Werte der Parameter für diese Beschichtung nur wenig aussagekräftig sind.

Die maximale in der Beschichtung gebundene Quecksilbermenge ist in Abbildung 4.15 aufgetragen. Die Kapazität für Quecksilber scheint direkt mit der Schichtdicke zu korrelieren. Bei allen Beschichtungstypen bei denen verschiedene Schichtdicken untersucht wurden (AluC, Bo, TiW740) ist klar zu erkennen, dass die maximale Quecksilbermenge mit der Schichtdicke zunimmt.

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

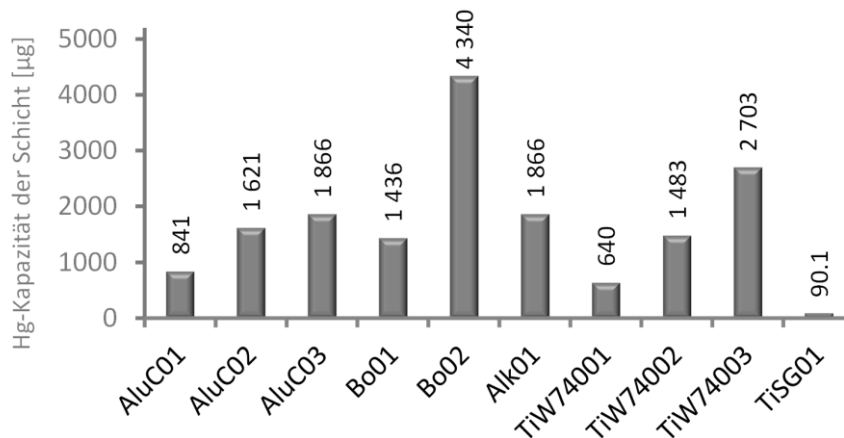


Abbildung 4.15: Werte der Quecksilberkapazität $m_{\text{Hg,max}}$ der Beschichtungen für die Anpassung der Modellkurven an die Messwerte der 18W-Schutzschichtlampen.

Sind die Modellparameter für einen Beschichtungstyp ermittelt, so ist es möglich mit dem Modell die optimale Schichtdicke zu berechnen, die zur kleinsten Quecksilberaufzehrung führt. Dies ist nur dann sinnvoll, wenn die Parameter durch eine große Anzahl von Messungen ermittelt wurden, so dass statistische Fehlereinflüsse klein werden. Für die vorliegenden Messungen ist dies nicht der Fall. Für die Beschichtung AluC01 wurde eine solche Berechnung zu Demonstrationszwecken dennoch durchgeführt. Die Parameter die der Berechnung zugrunde liegen sind eine Diffusionskonstante von $8.69 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, eine Reaktionsrate von 0.315 s^{-1} und eine maximale Quecksilberkonzentration in der Beschichtung von 179 mol/m^3 . Durch Variation der Schichtdicke wurde die Dicke ermittelt, die den minimalen Quecksilberverbrauch bei 2000 h erzeugt. Es ergibt sich ein Quecksilberverbrauch von ca. 530 mg bei einer Dicke von ca. 700 nm.

Evaluierung

In der vorliegenden Arbeit konnten nur Messwerte bis zu einer Brenndauer von 2000 h aufgenommen werden. Um zu überprüfen ob das Modell auch für größere Brenndauern geeignet ist, wurde für Messwerte von Knoll ebenfalls eine Parameteranpassung durchgeführt [55]. In seiner Arbeit hat er eine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung untersucht, die den Aluminiumoxid-Pulverbeschichtungen in dieser Arbeit sehr ähnlich ist. Die Beschichtung wurde wie die AluC-Beschichtungen in dieser Arbeit mit einem Beschlämm-Verfahren hergestellt und hatte eine Schichtdicke von 500 nm. Diese Schicht war folglich ähnlich dick wie in dieser Arbeit AluC01 (530 nm). Für eine weitere Beschichtung wurde vor dem Beschichtungsprozess zusätzlich zum Aluminiumoxid Yttriumacetat in unbekannter Konzentration in die Suspension gegeben. Dieses Acetat reagiert beim Ausheizprozess zu Yttriumoxid, so dass die endgültige Beschichtung aus einer Mischung aus Aluminium- und Yttriumoxid besteht. Die Untersuchungen wurden mit Lampen durchgeführt, die wie in der vorliegenden Arbeit nur mit einer Schutzschicht und keiner Leuchtstoffschicht versehen waren. Im Gegensatz zu dieser Arbeit hat Knoll seine Experimente an 36 W-Lampen durchgeführt. Sie haben den gleichen Durchmesser wie 18 W-Lampen sind jedoch etwa doppelt so lang. Zur Art der

Gasfüllung liegen keine Informationen vor. Die Ergebnisse von Knoll wurden mit CVAAS bestimmt und in seiner Arbeit in mg pro Lampe angegeben. Um eine Vergleichbarkeit mit der vorliegenden Arbeit zu erreichen wurden die Werte auf eine Flächendichte umgerechnet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.9.

Tabelle 4.9: Von Knoll gemessene Quecksilbermengen in zwei verschiedenen Beschichtungen [55]. Die Werte wurden auf eine Flächendichte in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ umgerechnet.

Brenndauer	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
100	0.055	0.047
2000	0.288	0.104
3650	0.444	0.208
5250	0.851	0.549
6960	0.904	0.663

Für die Al_2O_3 -Beschichtung ergibt sich eine Diffusionskonstante von $1.56 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, eine Reaktionsrate von 0.048 s^{-1} und eine maximale Quecksilbermenge von 6.2 mg. Die Beschichtung aus Yttriumoxid und Aluminiumoxid ergibt ähnliche Werte. Die Diffusionskonstante ist $4.44 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, die Reaktionsrate 0.011 s^{-1} und die maximale Quecksilbermenge 15.7 mg. Da für diese Beschichtungen keine Werte für die Tortuosität und die Porosität zur Verfügung stehen, wurden die Werte für die Beschichtung AluCO1 verwendet.

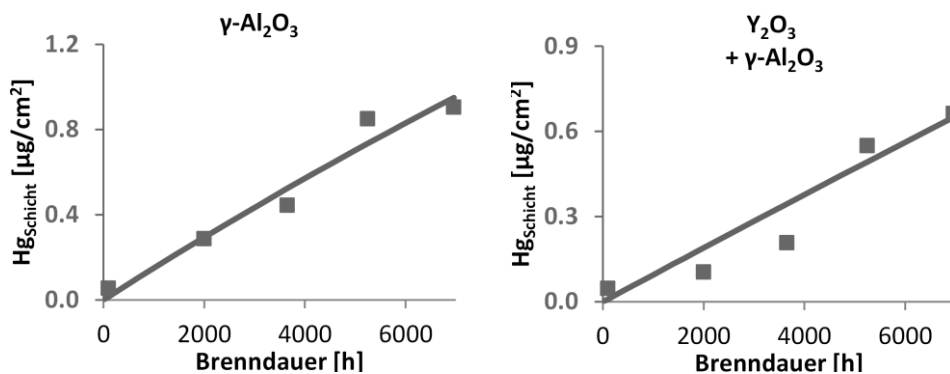


Abbildung 4.16: Messwerte von Knoll mit entsprechenden Fits nach dem Diffusions- und Reaktionsmodell mit begrenzter Reaktion.

Abbildung 4.16 zeigt die Messwerte von Knoll und die entsprechenden Fits für die beiden Beschichtungen. Leider liegen zu den entsprechenden Schichten keine Daten bzgl. der Quecksilbermenge im Glas vor. Im Vergleich zu den Schichten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind die Parameter Diffusionskonstante und Reaktionskonstante sehr klein. Dies zeigt, dass sowohl der Transport als auch der Bindungsmechanismus in der Beschichtung nicht nur von den Eigenschaften der Beschichtung selbst abhängt, sondern auch von den Eigenschaften der Entladung. Die Entladung in einer 36 W-Lampe scheint folglich einen langsameren Transport und eine kleinere Reaktionsrate zu erzeugen als die Entladung einer 18 W-Lampe. Die maximale Quecksilbermenge in der Beschichtung ist deutlich größer als bei den 18 W-Lampen. Es ist zu bedenken, dass

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

die Beschichtungsoberfläche der 36 W-Lampen ca. doppelt so groß ist wie die der 18 W-Lampen. Die Werte für die 36 W-Lampen sind aber auch unter Berücksichtigung der größeren Fläche immer noch signifikant größer als bei den 18 W-Lampen. Die Messwerte für die 36 W-Lampen zeigen auch nach fast 7000 h Brenndauer noch keine Anzeichen einer Sättigung der Quecksilbermenge in der Beschichtung. Dies hat zur Folge, dass der Wert für die maximale Quecksilbermenge schwer quantifizierbar ist, da die Werte noch keinen Rückschluss auf diesen Parameter zulassen.

Weitere Quecksilberverbrauchswerte wurden von der OSRAM AG zur Verfügung gestellt. Die Werte wurden an Schutzschichtlampen ohne Leuchtstoffbeschichtung aufgenommen. Es handelte sich um 58 W-Lampen mit dem gleichen Durchmesser wie auch die 18W und 36W-Lampen. Lampen mit drei verschiedenen Beschichtungen wurden nach dem gleichen Schaltrhythmus wie in dieser Arbeit gealtert. Die drei Beschichtungen wurden nach dem gleichen Beschlämmverfahren und mit der gleichen AluC-Konzentration in der Suspension hergestellt, folglich sind sie den Beschichtungen AluC01, 02, 03 sehr ähnlich. Es liegen allerdings keine Informationen über die Dicke dieser Schichten vor. Die Schichten werden im folgenden Os01, Os02 und Os03 genannt, wobei Os01 die dünnste und Os03 die dickste Beschichtung bezeichnet. Die Werte für das aufgezehrte Quecksilber wurde durch die Methode der Elektrophorese bestimmt, die z.B. bei Knoll beschrieben ist [55]. Diese Methode kann nicht unterscheiden ob das Quecksilber im Glas oder in der Beschichtung gebunden ist. Sie detektiert die gesamte gebundene Quecksilbermenge. Für die Parameteranpassung des Modells muss folglich die Summe aus der Quecksilbermenge im Glas und in der Beschichtung an die Messwerte angepasst werden.

Tabelle 4.10: Gebundene Quecksilbermengen in mg für drei 58 W-Lampen mit Brenndauern zwischen 100 h und 8000 h bestimmt durch Elektrophorese

Brenndauer [h]	Os01	Os02	Os03
100	0.33	0.55	1.44
1000	1.15	1.23	1.26
2000	1.28	1.72	1.26
5250	2.08	2.12	1.8
8000	2.56	2.63	1.88

Die Quecksilbermengen sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Die Werte und die dazugehörigen Modellkurven sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Die Kurven entsprechen jeweils der Summe aus den Quecksilbermengen, die im Glas und in der Beschichtung gebunden sind. Die Parameter zu der Anpassung in Abbildung 4.17 sind in Abbildung 4.18 aufgetragen. Die eingetragenen Fehlerbereiche beruhen auf Parametervariationen, die nur kleine Abweichungen in den Modellkurven verursachen. Bei den Reaktionsraten sind diese Fehler nach oben hin größer als der angezeigte Bereich; der Fehlerbereich erstreckt sich bei allen drei Beschichtungen etwa bis 100 s^{-1} . Das liegt daran, dass ein

Vergrößern der Reaktionsraten keine signifikanten Veränderungen in den Modellkurven hervorruft. Das bedeutet, dass die Reaktion derart schnell von statten geht, dass die Menge des gebundenen Quecksilbers durch den Transportprozess begrenzt wird.

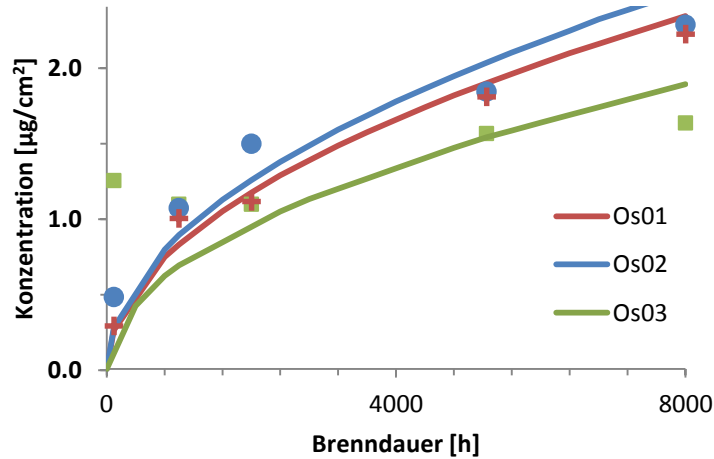


Abbildung 4.17: Gebundene Quecksilberkonzentrationen in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ für drei 58 W-Lampen mit Brenndauern zwischen 100 h und 8000 h bestimmt durch Elektrophorese und zugehörige Modellkurven nach dem Diffusionsmodell mit begrenzter Reaktion.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass das Diffusionsmodell mit begrenzter Reaktion Messergebnisse bis zu einer Brenndauer von 8000 h zufriedenstellend wiedergeben kann.

Die Diffusionskonstanten von Os01 und Os02 stimmen gut mit den Ergebnissen aus eigenen Experimenten überein. Die Diffusionskonstante für Os03 ist bei den eigenen Experimenten allerdings deutlich größer. Möglicherweise treten in der hier gezeigten Beschichtung der 58 W-Lampen keine Trocknungsrisse in der Beschichtung auf. Dies konnte nicht überprüft werden.

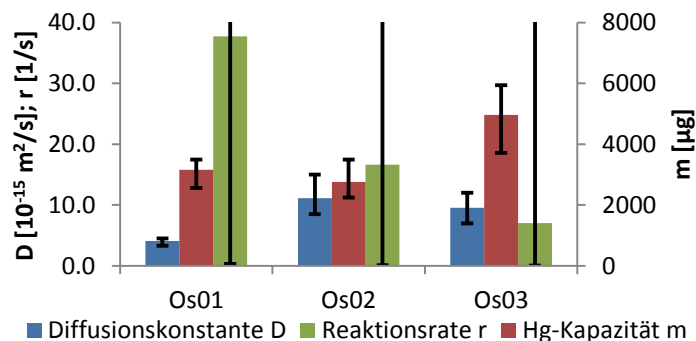


Abbildung 4.18: Modellparameter für die Hg-Aufzehrung der 58 W-Lampen. Die Diffusionskonstante D und die Reaktionsrate r sind auf der linken Achse aufgetragen. Die Quecksilberkapazität m ist auf der rechten Achse aufgetragen.

Berücksichtigt man, dass die Experimente in dieser Arbeit an 18 W-Lampen durchgeführt werden, die etwa ein Drittel der Oberfläche von 58 W-Lampen haben, so zeigt sich, dass die Quecksilberkapazitäten von der gleichen Größenordnung sind. Bei den

Reaktionsraten zeigen sich allerdings sehr starke Unterschiede zwischen den 18 W-Lampen und den 58 W-Lampen. Diese Unterschiede werden von dem Modell nicht beschrieben. Möglicherweise ist die Reaktionsrate stark abhängig vom Lampentyp, da sich die Entladungseigenschaften unterschiedlicher Lampentypen unterscheiden.

4.4. Bindungsmechanismen

Im vorangehenden Abschnitt ist deutlich geworden, dass der Quecksilberverlustprozess nicht nur aus dem Transport zum Glas und der Einlagerung darin besteht. Einen wesentlichen Beitrag zur Aufzehrung liefert die Bindung des Quecksilbers in der Beschichtung. Bisher wurde die Bindung nur in der Art und Weise charakterisiert, dass die gebundenen Quecksilberatome nicht mehr mobil sind. Eine Erörterung möglicher Bindungsprozesse folgt an dieser Stelle.

4.4.1. Metallische Bindung

Quecksilber kann in unterschiedlicher Art und Weise gebunden sein. Unter dem Begriff metallische Bindung werden hier die Bindungsarten zusammengefasst in denen das Quecksilber nullwertig gebunden ist. Das ist der Fall bei reinen Quecksilbertropfen und bei Amalgamen (Quecksilber-Metall-Verbindungen).

Elementares Quecksilber in der Beschichtung

In einer Leuchtstofflampe ist Quecksilber immer im Überschuss vorhanden. Das überschüssige Quecksilber sammelt sich am kältesten Punkt (cold-spot) der Lampe. Am cold-spot können sich folglich kleine Tropfen an der Beschichtungsoberfläche bilden. Diese Tropfen stellen allerdings kein für die Entladung verlorenes Quecksilber dar, da sie bei Erniedrigung des Quecksilberpartialdrucks in der Lampe durch Verdampfen gasförmiges Hg freisetzen. So verhält es sich mit jeglichen Abscheidungen flüssigen Quecksilbers an der Beschichtungsoberfläche. Reines Quecksilber an der Oberfläche der Beschichtung wäre folglich im Sprachgebrauch dieser Arbeit nicht als aufgezehrt zu betrachten und ist somit irrelevant.

An diesem Punkt stellt sich die Frage, ob elementares Quecksilber in den Poren der Beschichtungen gebunden werden kann. Würde die Beschichtung in flüssiges Quecksilber getaucht werden, so könnte das Quecksilber nur bei sehr hohem Druck in die Poren eindringen. Aufgrund der großen Oberflächenspannung benetzt das Quecksilber die Beschichtungspartikel nicht. Dies führt dazu, dass das Quecksilber erst dann in die Poren eindringen kann, wenn der Druck groß genug ist, um den Einfluss der Oberflächenspannung auszugleichen. Um den Druck zu ermitteln ab dem das Quecksilber in eine Pore bestimmter Größe eindringen kann, muss man die Kraft die aufgrund des Druckes p auftritt mit der Kraft die durch die Oberflächenspannung σ entsteht gleichsetzen. Es ergibt sich die sogenannte Washburn-Gleichung [90]:

$$p = \frac{-2\sigma \cos\theta}{r} \quad (4.49)$$

In Gleichung 4.49 bezeichnet r den Porenradius und θ den Kontaktwinkel zwischen dem Quecksilber und dem Beschichtungsmaterial. Mit kleiner werdendem Porenradius ist folglich ein immer größerer Druck erforderlich, um das Quecksilber in die Poren zu transportie-

ren. Als Kontaktwinkel für Quecksilber auf Aluminiumoxid kann man $\theta = 130^\circ$ annehmen [91]. Bei einem Druck von ca. 1000 mbar ist der minimale Porendurchmesser für das Eindringen von Quecksilber in die Poren ca. 600 μm . Die Aufnahmen der Beschichtungen aus dem Rasterelektronenmikroskop zeigen deutlich, dass die Porengröße aller Beschichtungen deutlich kleiner als 600 μm ist. Zusätzlich ist der Fülldruck in der Lampe mit einigen mbar sehr viel niedriger als der angenommene Druck. Daraus folgt, dass flüssige Quecksilbertröpfchen nicht in die Poren der Beschichtungen eindringen können.

Während dem Betrieb einer Leuchtstofflampe ist nur ein kleiner Teil der dosierten Quecksilbermenge gasförmig vorhanden. Die Menge des gasförmigen Quecksilbers wird bestimmt durch die Temperatur am kältesten Punkt der Lampe. Diese Tatsache wurde schon zum Auskondensieren des Quecksilbers genutzt. Bei Stablampen befindet sich der sogenannte cold-spot in der Mitte der Lampe. Nimmt man an, dass sich das Quecksilber an diesem Punkt in einem Tropfen sammelt, so ist es nach den vorangegangenen Überlegungen nicht möglich, dass dieser flüssige Quecksilbertropfen in die Poren der Beschichtung eindringt. Während des Lampenbetriebs liegt ein Teil des Quecksilbers jedoch immer gasförmig vor. Eine Kondensation des Quecksilbergases in den Poren der Beschichtung ist möglich. Allerdings kann dieses kondensierte Quecksilber jederzeit wieder in die Dampfphase übergehen und steht der Entladung somit weiterhin zur Verfügung. Bei der Probenpräparation wird der Quecksilberpartialdruck in der Lampe durch Kühlung auf ca. -40°C stark erniedrigt, dadurch verdampft außerhalb des Kühlbereichs das elementare Quecksilber, das an der Oberfläche der Beschichtung liegt. Die stabile Einlagerung von elementarem Quecksilber in die Beschichtung, das durch die Probenpräparation nicht entfernt wird, ist nach dieser Argumentation sehr unwahrscheinlich.

Elementares Quecksilber im Glas

Die Bildung von kleinen Quecksilbertropfen im Glas wurde von Mulder und van Heusden vorgeschlagen [9]. Sie haben in TEM-Aufnahmen des Glases kleine dunkle Bereiche entdeckt, die sie als Quecksilbereinlagerungen interpretiert haben. Laut dieser Hypothese dringt das Quecksilber als Ion in das Glas ein und wird anschließend im Glas durch Photoelektronen neutralisiert. Dadurch bilden sich kleine Quecksilberansammlungen in Leerräumen im Glas. Die Untersuchungen, aus denen Hinweise für einen solchen Prozess entstanden sind, wurden allerdings an Klarglaslampen ohne Beschichtung durchgeführt. Die Hypothese besagt, dass Quecksilberionen eine größere

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Beweglichkeit im Glas haben als Quecksilberatome. Dadurch kann ionisch eindringendes Quecksilber nach der Neutralisierung nicht mehr aus dem Glas austreten. Das Vorhandensein einer Beschichtung beeinflusst diesen Prozess maßgeblich. Eine Beschichtung auf dem Glas reduziert die Anzahl und die Energie der Quecksilberionen, die das Glas erreichen erheblich. Dang et al. haben 1999 Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) Messungen an gebrannten Klarglaslampen veröffentlicht [14]. Diese Messungen haben den Bindungszustand des Quecksilbers im Glas als oxidisch identifiziert. Dies scheint den Überlegungen von Mulder und Heusden zu widersprechen. Winkelabhängige XPS-Messungen von Dang et al. aus dem Jahr 2002 zeigen jedoch eine Tiefenabhängigkeit des Bindungscharakters von Quecksilber im Glas [15]; Quecksilber an der äußersten Glasoberfläche ist laut diesen Untersuchungen ionisch gebunden, während der Bindungscharakter sich tiefer im Glas immer mehr in Richtung einer nullwertigen Bindung verändert. Das Vorhandensein von elementarem Quecksilber im Glas kann folglich nicht ausgeschlossen werden.

Amalgambildung

Fast alle Metalle sind in Quecksilber löslich. Die entstehenden Legierungen nennt man Amalgame. Im Amalgam ist das Quecksilber nullwertig gebunden. Amalgame und reines Quecksilber können nicht anhand der Elektronenbindungsenergie unterschieden werden. Für eine Amalgambildung müssen entsprechend andere Metalle zur Verfügung stehen. Im Wendelbereich von Leuchtstofflampen können relativ große Mengen von Emitterbestandteilen wie Ba und Sr nachgewiesen werden [14]. Diese können prinzipiell Amalgame mit dem Quecksilber in der Entladung bilden. In der vorliegenden Arbeit werden die Einflüsse der Wendeln allerdings vernachlässigt. Alle vorliegenden Messungen wurden in so großer Entfernung zu den Wendeln durchgeführt, dass diese die Messergebnisse nicht beeinflussen.

Abgesehen von den Wendeln ist die größte Quelle für Metallionen das Glas. Das beweglichste Ion im Glas ist das Na^+ -Ion. Dieses ist in Kalk-Natron-Gläsern wie sie auch zur Lampenproduktion verwendet werden in großer Menge vorhanden. Die hohe Beweglichkeit des Na^+ -Ions resultiert aus seinem kleinen Ionenradius. Eine Folge dieser hohen Beweglichkeit ist die Verunreinigung von Beschichtungen auf Kalk-Natron-Glas durch Natrium. Auch die untersuchten Aluminiumoxidbeschichtungen beinhalten deutlich messbare Mengen an Na-Verunreinigungen. Tabelle 4.11 zeigt EDX-Messungen an drei ausgewählten Beschichtungen bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Die Beschichtungen wurden so ausgewählt, dass kein Siliziumsignal detektiert werden konnte. Dies bedeutet, dass die Informationstiefe kleiner ist als die jeweilige Schichtdicke. Das nachgewiesene Natrium befindet sich folglich in der Beschichtung.

Tabelle 4.11: Ergebnisse in Atom-Prozent von EDX-Messungen an drei ausgewählten Beschichtungen. Beschleunigungsspannung: 5 kV

Element	AluC02	AluC03	TiW74003
Na	1.5	1.7	0.7
Al	39.1	39.0	-
Ti	-	-	33.0
O	59.4	59.3	66.3

In der Beschichtung steht folglich grundsätzlich Natrium zur Verfügung. Kümmel hat schon 1975 die These aufgestellt, dass die Vergrauung von Leuchtstofflampen im Wesentlichen auf die Bildung von Natriumamalgam zurückzuführen ist [7]. Begründet wurde die Hypothese damit, dass durch Anlegen einer radialen, positiven Spannung an eine brennende Leuchtstofflampe ein Vergrauungsbelag erzeugt werden konnte. Durch die positive Spannung wurden die Natriumionen aus dem Glas in Richtung der Entladung getrieben. An der Grenzfläche zur Entladung werden die Natriumionen durch Elektronen aus dem Plasma neutralisiert und reagieren mit dem Quecksilber zu einem Natriumamalgam. Dies konnte nasschemisch nachgewiesen werden. Ähnliche Experimente von van Heusden und Mulder haben allerdings gezeigt, dass sich der entstehende Vergrauungsbelag beim weiteren Betrieb der Lampe ohne zusätzliche Spannung wieder auflöst [8]. Das Natriumamalgam ist folglich in der Entladung nicht stabil und kann somit nicht für die beobachtete Aufzehrung verantwortlich sein.

Zusammenfassung

Die Quecksilberaufzehrung beinhaltet die Bindung von Quecksilber in der Lampenbeschichtung und im Glas. Aus der vorangegangenen Diskussion ergibt sich, dass das Quecksilber wahrscheinlich nicht elementar in der Beschichtung gebunden ist. Es ist jedoch ein Prozess denkbar der kleine Ansammlungen von elementarem Quecksilber im Glas entstehen lässt. Die Bildung von Natriumamalgam an der Oberfläche der Beschichtungen kann durch äußere Felder künstlich erzwungen werden. Die Amalgamierung von Quecksilber scheint allerdings kein wesentlicher Quecksilberverlustprozess zu sein, da das Natriumamalgam in der Entladung nicht stabil ist.

4.4.2. Reaktionen mit Quecksilber

Neben der metallischen Bindung ist auch eine kovalente Bindung des Quecksilbers in der Beschichtung denkbar. Als Reaktionspartner stehen verschiedene Verunreinigungen zur Verfügung. Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid entstehen beim Formieren der Oxidkathode. Die Kathode besteht aus einer Wolframwendel, die mit einem Gemisch aus Erdalkalioxiden beschichtet ist. Da diese Oxide an Luft nicht stabil sind, werden sie als Carbonate aufgebracht und reagieren während dem Lampenbauprozess durch Erhitzen zu den gewünschten Oxiden [32]. Bei dieser Reaktion werden CO und CO₂ frei. Durch Spülen der Lampe mit Edelgasen wird der Großteil dieser Gase aus der Lampe entfernt. Es können jedoch Reste von CO und CO₂ in der Lampe

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

verbleiben. Genauso ist es denkbar, dass die Carbonate nicht vollständig reagiert haben. Die Reaktion findet dann während des Lampenbetriebs statt und setzt so Kohlenstoffoxide frei. Weitere Verunreinigungen sind Sauerstoff und Stickstoff, die als Hauptbestandteile der Luft in kleinen Mengen in der Lampe verbleiben können. Zur Verminderung dieser Restgase werden bereits Gettermaterialien (z.B. Zr-Al Legierung) in Leuchtstofflampen eingesetzt [36,37].

Die Herstellung der Beschichtungen auf der Innenseite der Lampenkolben beinhaltet immer eine wässrige Lösung oder Suspension, die nach dem Beschichtungsprozess durch einen Ausheizschritt entfernt werden muss. Bei Materialien mit sehr großer spezifischer Oberfläche wie z.B. dem in dieser Arbeit verwendeten AluC ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) ist es möglich, dass während des Lampenbauprozesses nicht das gesamte Wasser aus der Beschichtung entfernt wird. Zusätzlich neigt speziell das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dazu, wie in Abschnitt 3.2.3 bereits erwähnt, Hydroxygruppen an der Oberfläche zu binden.

Reaktion mit Stickstoff

Kenty und Cooper haben bereits 1945 Untersuchungen zum Einfluss von gasförmigen Verunreinigungen in Leuchtstofflampen durchgeführt [58]. Durch künstliche Zufuhr von Stickstoff zur Lampenatmosphäre konnten sie einen bräunlichen Niederschlag erzeugen. Dieser sei auf die Entstehung der Quecksilbernitride Hg_3N_2 und HgN_3 zurückzuführen. Ob der Reaktionspfad über die Anregung oder die Dissoziation der N_2 -Moleküle läuft, konnten sie nicht klären. Eine Veränderung der Gaszusammensetzung bewirkt im Allgemeinen eine Änderung der Brennspannung der Lampe. Als Kenty und Cooper ihrer Lampe Stickstoff zugeführt haben, hat diese noch über viele Stunden bei unveränderter Brenndauer gebrannt. Erst danach war ein Brennspannungsanstieg zu verzeichnen. In den ersten Stunden in denen kein Spannungsanstieg zu beobachten war konnte der Stickstoff folglich so schnell reagieren, dass sich keine Stickstoffansammlung in der Gasatmosphäre entwickeln konnte. Eine Reaktion von Quecksilber mit Stickstoffverunreinigungen wäre folglich in den ersten 100 h bereits abgeschlossen. So kann Stickstoff nicht für den Quecksilberverlust bis zu mehreren 1000 h verantwortlich sein, da es keine Stickstoffquelle in der Lampe gibt.

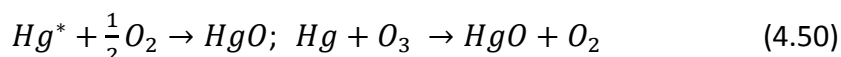
Reaktion mit Kohlenstoffoxiden

Wie bereits erwähnt, entstehen beim Formieren der Wendeln sowohl Kohlenmonoxid als auch Kohlendioxid. Kenty und Cooper haben auch den Einfluss dieser beiden Gase auf eine Quecksilberniederdruckentladung untersucht [58]. Sie kommen zu dem Schluss, dass Kohlenstoffmonoxid im Plasma durch Elektronenstoß dissoziiert. Der Sauerstoff bildet dann mit dem Quecksilber ein Oxid (HgO), während sich der Kohlenstoff in elementarer Form niederschlägt. Befindet sich Kohlenstoffdioxid im Lampenplasma, so findet eine Dissoziation zu Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff statt [92]. Das Kohlenstoffmonoxid reagiert wie soeben beschrieben weiter. Die Reaktion mit Sauerstoff wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Theoretische Berechnungen unter

Zuhilfenahme der Dichtefunktionaltheorie besagen, dass eine Reaktion von Quecksilberionen Hg^+ mit Kohlenstoffmonoxid ebenfalls möglich ist [59,93]. Kohlenstoffoxide, die nach dem Formierungsprozess in der Lampe verbleiben, würden auf einem dieser Wege in den ersten 100 h bereits abreagieren [58]. Eine mögliche Quelle für Kohlenstoffoxide während des Lampenbetriebs ist nicht vollständig formiertes Emittermaterial. Das Formieren findet bei einer Temperatur von ca. 1000 °C statt [94]. Messungen zur Elektrodentemperatur von Naka et al. haben gezeigt, dass diese während des Lampenbetriebs zwischen 1000 °C und 1200 °C liegt [95]. Die Temperatur der Elektrode ist folglich hoch genug, dass nicht formierter Emitter beim Lampenbetrieb vollständig formiert wird. Daraus folgt, dass selbst eine schlecht formierte Emitterbeschichtung nach 100 h Brenndauer vollständig formiert ist. Die Reaktion von Quecksilber mit Kohlenstoffoxiden kann folglich nicht für die langfristige Quecksilberaufzehrung verantwortlich sein.

Reaktion mit Sauerstoff

Unter Normalbedingungen reagieren Sauerstoffmoleküle und Quecksilber nicht miteinander, da die Reaktionsenergie positiv ist [59,93]. Die Reaktion zwischen atomarem Sauerstoff und Hg oder Hg^+ ist jedoch möglich. Im Plasma gibt es zwei weitere Prozesse, die diese Reaktion ermöglichen. Zum einen können angeregte Quecksilberatome mit Sauerstoffmolekülen reagieren. Zum anderen kann Quecksilber mit Ozon reagieren, dass in der Entladung durch die Quecksilberlinie bei 185 nm aus O_2 entsteht [96]:



Die Entstehung von Ozon erfolgt durch die Dissoziation von molekularem Sauerstoff und anschließender Reaktion mit weiteren Sauerstoffmolekülen [97]. Kenty und Cooper weisen darauf hin, dass Elektronenstoßionisation bzw. Anregung der Sauerstoffmoleküle ebenfalls zu einer Reaktion mit dem Quecksilber führen können [58]. Durch direktes Einbringen von Sauerstoff konnten Kenty und Cooper zeigen, dass der Sauerstoff innerhalb sehr kurzer Zeit abreagiert. Die Reaktion des Sauerstoffs führte nach einiger Zeit zum Verschwinden der Quecksilberlinie in der Entladung. Folglich ist davon auszugehen, dass der Einlass von Sauerstoff in eine Lampe dazu führt, dass das Quecksilber in einer Form gebunden wird, die nicht mehr für das Plasma zur Verfügung steht. Diese Beobachtungen legen die Bildung von HgO nahe.

Sauerstoff, der aufgrund eines unzureichenden Pumpprozesses beim Lampenbau in der Lampe verbleibt, kann nicht die Ursache für eine langandauernde Quecksilberaufzehrung sein, da Sauerstoff in der Entladung sehr schnell reagiert. Kenty und Cooper haben die Lebensdauer eines Sauerstoffmoleküls mit etwa 0.2 s abgeschätzt [58]. Wassermoleküle können allerdings durch die UV-Strahlung dissoziiert werden und so als Sauerstoffquelle dienen [97]. Die Emissionsspektroskopischen Messungen in Abschnitt 3.2.3 zeigen deutlich, dass auch nach 2000 h Brenndauer immer noch Wasser in der Lampe nachweisbar ist. Die Bildung von HgO kann über lange Brenn-

dauern kontinuierlich stattfinden, da Sauerstoff als Reaktionspartner immer wieder zur Verfügung gestellt wird.

Reaktion mit Wasser

Wasser steht wie soeben festgestellt auch nach einer Brenndauer von 2000 h noch als Reaktionspartner zur Verfügung. Als Quelle für dieses Wasser dienen die Beschichtung und das Glas. In den Beschichtungen kann sich Wasser befinden, das vom Beschichtungsprozess herrührt und nicht vollständig entfernt wurde. Die γ -Aluminiumoxidphase neigt außerdem dazu OH-Gruppen an der Oberfläche zu binden. Diese können durch Plasmaeinflüsse desorbieren und mit dem Quecksilber reagieren [98]. Neben der Beschichtung enthält auch das Lampenglas Wasser, das durch UV-Bestrahlung freigesetzt werden kann [52,53].

Das freigesetzte Wasser kann als Sauerstoffquelle zur Bildung von Quecksilberoxid beitragen. Wasserstoff selbst scheint keine stabile Verbindung mit Quecksilber einzugehen [58,59,93,99]. Die Bildung von Quecksilberhydroxid HgOH ist prinzipiell möglich, es ist jedoch nicht stabil und hat eine sehr kurze Lebensdauer von 280 μs [100]. HgOH kann als Zwischenprodukt auftreten und zu HgOH_2 oder HHgOH weiter reagieren.

Zusammenfassung

Innerhalb der ersten 100 h Brenndauer können diverse Reaktionen mit verschiedenen Verunreinigungen in der Lampenatmosphäre stattfinden. Der Großteil der Verunreinigungen ist allerdings nur in begrenzter Menge vorhanden und hat deswegen maximal in den ersten 100 h einen Einfluss auf die Quecksilberaufzehrung. Mit dem Sauerstoff innerhalb der Lampe verhält es sich abweichend. Durch verschiedene plasmainduzierte Prozesse wird während des Lampenbetriebs kontinuierlich Sauerstoff freigesetzt. Dieser kann mit angeregten Quecksilberatomen zu HgO reagieren. Die Bildung von Quecksilberoxid scheint die Reaktion zu sein, die durch die Reaktionsrate in den Modellen beschrieben wird.

4.4.3. Plasmaeinflüsse auf die Reaktionen

Viele der soeben diskutierten Reaktionen benötigen eine Aktivierung oder Zersetzung der Edukte. Die Energie für diese Prozesse kann durch das Plasma in Form von Ionen, Elektronen oder UV-Strahlung bereitgestellt werden. Die Eindringtiefe der Ionen in die Beschichtungen wurde bereits abgeschätzt und in Abbildung 4.3 aufgetragen. Sie beträgt weniger als acht nm. Zur Abschätzung der Eindringtiefe der Elektronen in die Beschichtung wird angenommen, dass die Energie der Elektronen nur dann ausreichend ist, um eine Anregung oder Dissoziation zu erreichen, bevor sie elastisch gestreut werden. Als Abschätzung für die Reichweite kann daher die inelastische freie Weglänge verwendet werden. Die Kinetische Energie der Elektronen beträgt am Rand der Entladung ca. 7 eV [65]. Nach Seah und Dench ergibt sich somit eine mittlere freie

Weglänge von drei Nanometern [101]. Man kann folglich davon ausgehen, dass Elektronen und Ionen nur sehr nahe an der Oberfläche der Beschichtung die Energie zur Anregung oder Dissoziation der Edukte zur Verfügung stellen können.

UV-Strahlung

Die einzige Plasmakomponente, die die ganze Schicht durchdringen kann ist die UV-Strahlung. Um zu beurteilen ob die UV-Strahlung einen Beitrag zur Reaktionskinetik leisten kann wird die Transmission der Schichten abgeschätzt. Für den Strahlungstransport sind im Allgemeinen folgende Prozesse relevant: Absorption, Streuung und Emission. Die Emission thermischer Strahlung im UV-Bereich wird für den Temperaturbereich der für Lampen relevant ist als vernachlässigbar angenommen. Kaviany gibt für die Transmission T eines nicht emittierenden porösen Mediums folgende Gleichung an [102]:

$$T^{-1} = \cosh \left(L \sqrt{\bar{\sigma}_{\lambda a}^2 + 2\bar{\sigma}_{\lambda a}\bar{\sigma}_{\lambda s}} \right) + \frac{\bar{\sigma}_{\lambda a} + \bar{\sigma}_{\lambda s}}{\sqrt{\bar{\sigma}_{\lambda a}^2 + 2\bar{\sigma}_{\lambda a}\bar{\sigma}_{\lambda s}}} \sinh \left(L \sqrt{\bar{\sigma}_{\lambda a}^2 + 2\bar{\sigma}_{\lambda a}\bar{\sigma}_{\lambda s}} \right) \quad (4.51)$$

mit $\bar{\sigma}_{\lambda s} = 2\langle\sigma_{\lambda s}\rangle B$; $\bar{\sigma}_{\lambda a} = 2\langle\sigma_{\lambda a}\rangle$

$$\text{und } B = \frac{1}{2} \int_0^1 \int_{-1}^0 \langle\Phi_{\lambda}\rangle(\theta_i \rightarrow \theta) d\cos\theta_i d\cos\theta$$

Dabei ist L die Dicke des Mediums. $\langle\sigma_{\lambda a}\rangle$ und $\langle\sigma_{\lambda s}\rangle$ bezeichnen den spektralen Streu- bzw. Absorptionskoeffizienten. θ bezeichnet den Polarwinkel, während θ_i den Winkel zwischen der x -Achse des Koordinatensystems und dem Strahl angibt, der durch Streuung zur Intensität am betrachteten Punkt beiträgt. Die Phasenfunktion $\langle\Phi_{\lambda}\rangle$ ist proportional zur Intensität der gestreuten Strahlung und ist durch folgende Beziehung normiert:

$$\int_{-1}^1 \langle\Phi_{\lambda}\rangle(\theta_0) d\cos\theta_0 = 2 \quad (4.52)$$

Die Phasenfunktion kann durch eine endliche Reihe aus Legendre-Polynomen angenähert werden, so dass die Integration sehr einfach durchzuführen ist:

$$\langle\Phi\rangle(\theta_i \rightarrow \theta) = 1 + \sum_{i=1}^N a_i P_i(\cos\theta) P_i(\cos\theta_i) \quad (4.53)$$

Zur Berechnung wurden die Legendre-Polynome bis zur zweiten Ordnung verwendet. Diese lauten [74]:

$$P_1(x) = x$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (4.54)$$

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Die Phasenfunktion wurde mit der Software MiePlot berechnet [103]. Zur Ermittlung der Koeffizienten a_i in Gleichung 4.53 wurden diese als Fit-Parameter verwendet, um die von MiePlot berechnete Phasenfunktion durch Gleichung 4.53 zu beschreiben. Die verwendeten Brechungsindizes sind in Tabelle 4.12 aufgeführt. Als Partikelgröße wurde die Primärkorngröße des Aluminiumoxid- bzw. Titandioxidpulvers verwendet ($R_{\text{TiO}_2} = 10.5 \text{ nm}$, $R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6.5 \text{ nm}$).

Tabelle 4.12: Komplexer Brechungsindex für Aluminiumoxid- und Titandioxid für 185 nm und 154 nm Wellenlänge [47,104].

Material	185 nm	254 nm
Al_2O_3	$2.00 + i 0.08$	$1.80 + i 0.0036$
TiO_2	$1.45 + i 3$	$1.47 + i 3$

Die Berechnung der Phasenfunktion wurde für Aluminiumoxid und Titandioxid bei einer Wellenlänge von 254 nm und 185 nm durchgeführt. Die ermittelten Koeffizienten a_i sind für diese vier Kombinationen etwa gleich groß. Der Koeffizient a_1 beträgt Null und der Koeffizient a_2 beträgt 0.50. Zur Berechnung der Streu- und Absorptionskoeffizienten wird vereinfachend unabhängige Streuung angenommen. Unter dieser Annahme können diese Koeffizienten aus dem Streu- bzw. Absorptionsquerschnitt $A_{\lambda i}$ eines einzelnen Partikels berechnet werden:

$$\langle \sigma_{\lambda i} \rangle = \frac{3}{4\pi} \frac{(1 - \varepsilon)}{R^3} A_{\lambda i} \text{ mit } i = a, s \quad (4.55)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Summe der wellenlängenabhängigen Querschnitte $A_{\lambda i}$ für die Anzahl der vorhandenen Partikel. Die Partikel haben einen Radius R und sind derart gepackt, dass sich die Porosität ε ergibt. Die Streu- und Absorptionsquerschnitte wurden mit Hilfe der Software MiePlot berechnet [103] (Tabelle 4.13). Anhand der Tabelle ist deutlich zu erkennen, dass die Absorptionsquerschnitte jeweils deutlich größer als die Streuquerschnitte sind. Folglich überwiegen in den untersuchten Beschichtungen die Absorptionseffekte deutlich.

Tabelle 4.13: Absorptions- ($A_{\lambda a}$) und Streuquerschnitte ($A_{\lambda s}$) berechnet mit der Software MiePlot für Aluminiumoxid und Titandioxid für eine Wellenlänge von 185 nm bzw. 254 nm. Für Aluminiumoxid wurde ein Partikelradius von 6.5 nm verwendet, für Titandioxid ein Durchmesser von 10.5 nm. Die verwendeten Brechungsindizes sind in Tabelle 4.12 aufgeführt.

Material	$A_{\lambda a}$	$A_{\lambda s}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 @ 185 \text{ nm}$	3.27	0.21
$\text{Al}_2\text{O}_3 @ 254 \text{ nm}$	0.12	0.04
$\text{TiO}_2 @ 185 \text{ nm}$	315.2	19.7
$\text{TiO}_2 @ 254 \text{ nm}$	111.1	6.3

Die Transmissionskurve, die sich dadurch aus Gleichung 4.51 ergibt, lässt sich sehr gut durch eine Funktion der Form $e^{-\kappa x}$ beschreiben. Dabei ist x eine Ortskoordinate, welche die Position innerhalb der Beschichtung gemessen von der Oberfläche angibt, und κ der Extinktionskoeffizient, der sowohl Streueffekte als auch Absorption berücksichtigt.

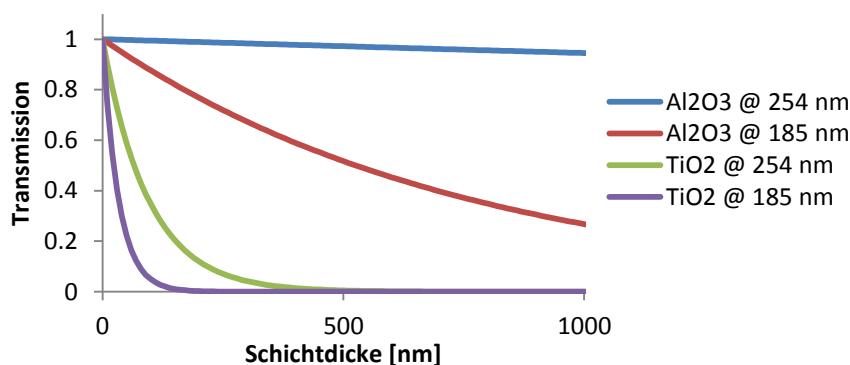


Abbildung 4.19: Transmission der Aluminiumoxid- und Titandioxidpulverbeschichtungen berechnet nach Gleichung 4.51 für 185 nm und 254 nm Wellenlänge.

Die Transmission wurde für 185 nm und 254 nm berechnet. Dies sind die zwei intensivsten Emissionslinien des Quecksilbers im UV-Bereich. Die Transmission ist in Abbildung 4.19 für Schichtdicken bis 1000 nm gezeigt. Die Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

Tabelle 4.14: Extinktionskoeffizienten in nm^{-1} für Aluminiumoxid- und Titandioxidpulverbeschichtungen für 185 nm und 154 nm Wellenlänge.

Material	185 nm	254 nm
Al_2O_3	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$5.64 \cdot 10^{-5}$
TiO_2	0.0301	0.0106

Die Extinktion wird, wie bereits erwähnt, maßgeblich von der Absorption und nicht von der Streuung bestimmt. Daher ist die Transmission für die Titandioxidbeschichtungen deutlich kleiner als für die Aluminiumoxidbeschichtungen, da der Imaginärteil des Brechungsindex und somit die Absorption beim Titandioxid im UV sehr viel größer ist als beim Aluminiumoxid. Der Absorptionskoeffizient für Titandioxid ist für 185 nm und 254 nm gleich (Tabelle 4.12). Der Unterschied in der Transmission bei diesen beiden Beschichtungen ist der stärkeren Streuung kleinerer Wellenlängen zuzuschreiben. Der Unterschied in der Transmission für die zwei Wellenlängen in Aluminiumoxid ist darauf zurückzuführen, dass sowohl die Absorption als auch die Streuung für die kleinere Wellenlänge größer sind. Die UV-Strahlung hat je nach Beschichtung und Wellenlänge sehr große Eindringtiefen. So ist bei den Aluminiumoxidbeschichtungen in jedem Fall davon auszugehen, dass die UV-Strahlung bis zum Glas vordringt. Dies kann dort die Freisetzung von Wasser aus dem Glas hervorrufen [52,53]. Im Gegensatz dazu ist die UV-Intensität bei den Titandioxidschichten sehr viel kleiner.

4. Quecksilberverbrauchsmodelle

Das Plasma besteht aus drei Komponenten: Elektronen, Ionen und UV-Strahlung. Sowohl die Elektronen als auch die Ionen haben nur sehr kleine Eindringtiefen in die Beschichtungen. Aus diesem Grund kann man annehmen, dass der Einfluss dieser beiden Komponenten auf Reaktionen innerhalb der Beschichtung sehr klein ist. UV-Strahlung hingegen kann je nach Wellenlänge und Beschichtungstyp sehr weit in die Beschichtung eindringen und dort die Reaktion von Quecksilber mit Sauerstoff katalysieren. Die UV-Strahlung scheint eine wesentliche Komponente des Aufzehrungsprozesses darzustellen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Messung und Beschreibung des Quecksilberaufzehrungsprozesses in Leuchtstofflampen. In dieser Arbeit wurde Quecksilber, das derart in der Beschichtung der Lampe oder im Glas gebunden ist, dass es nicht mehr für die Entladung zur Verfügung steht, als aufgezehrtes Quecksilber bezeichnet. Moderne Leuchtstofflampen sind mit zwei Beschichtungen ausgestattet: einer Leuchtstoffbeschichtung, welche die UV-Strahlung aus der Entladung in sichtbares Licht umwandelt und einer sogenannten Schutzschicht zwischen Leuchtstoff und Glas. Zur Vereinfachung der untersuchten Problematik wurden nur Schutzschichten untersucht, auf die keine Leuchtstoffschicht aufgebracht war. Diese Schichten wurden maximal 2000 h einer Quecksilberniederdruckentladung ausgesetzt. Anschließend wurde der Quecksilbergehalt der Proben mittels Atomabsorptions-Spektrometrie und Rutherford-Rückstreu-spektrometrie bestimmt. Um den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Quecksilberaufzehrung untersuchen zu können, wurden 18W-Stablampen mit verschiedenen Schutzschichten hergestellt und über maximal 2000 h betrieben. Die Beschichtungen bestanden aus Aluminiumoxid oder aus Titandioxid. Für beide Materialien wurden jeweils drei verschiedene Beschichtungsprozesse verwendet, um Beschichtungen unterschiedlicher Dicke und Morphologie zu erzeugen. Verwendet wurden der in der Lampenfertigung übliche Beschlämmungsprozess, Sol-Gel-Verfahren und ein Sputter-Prozess. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich einen vollständigen Glaskolben auf der Innenseite zu besputtern. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem einzelne Scherben in einer Quecksilberniederdruckentladung gealtert werden können. Das Verfahren eignet sich zur Untersuchung der Quecksilberaufzehrung von Sputterschichten. Dieses Verfahren ermöglicht zusätzlich die Alterung verschiedener Scherben in der gleichen Atmosphäre. Bei den 18W-Lampen ist dies nicht gewährleistet, da die unterschiedlichen Beschichtungen einen unterschiedlichen Grad von Verunreinigungen in der Lampe erzeugen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Pulver-Beschichtungen sind von allen untersuchten Beschichtungen den kommerziell verwendeten am ähnlichsten. Bei diesen Beschichtungen war kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Schichtdicke und

5. Zusammenfassung und Ausblick

Quecksilberaufzehrung zu erkennen. Die Sol-Gel-Beschichtungen, die eine wesentlich kleinere Porosität als die Pulverschichten aufweisen, zeigten einen unerwartet hohen Quecksilberverbrauch. Die Untersuchungen in dieser Arbeit deuten darauf hin, dass Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess in den Sol-Gel-Beschichtungen zu einer starken Quecksilberbindung führen. Die Sputterschichten, die für diese Arbeit hergestellt wurden, besitzen im Vergleich zu den Pulverbeschichtungen ebenfalls eine sehr kleine Porosität. Es hat sich herausgestellt, dass die Sputterschichten eine gute Barriere bzgl. des Transports von Quecksilber in das Glas darstellen. Die Aluminiumoxid-Sputterschichten weisen zusätzlich sehr geringe in der Schicht gebundene Quecksilbermengen auf während die Mengen, die in den Titandioxid-Sputterschichten gebunden sind, vergleichbar mit den Mengen in den Titandioxid-Pulverbeschichtungen sind. Dies ist bereits ein Hinweis darauf, dass Bindungsprozesse in den Beschichtungen maßgeblich an der Quecksilberaufzehrung beteiligt sind.

Um sowohl den Transportprozess als auch den Bindungsprozess zu beschreiben, wurden verschiedene Modelle untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass in der Literatur beschriebene Modelle die Messergebnisse nur unzureichend beschreiben können. In dieser Arbeit wurde ein Modell diskutiert, das von Krasnochub und Vasiliev vorgeschlagen wurde und die Quecksilberaufzehrung durch Stoßprozesse der Hg-Ionen mit der Lampenwand beschreibt [64]. Außerdem wurden zwei eigene Modelle entwickelt, die den Aufzehrungsprozess beschreiben sollen. Zum einen wurde ein abstraktes Ratenmodell entwickelt, das die Messergebnisse zwar gut wiedergeben kann, dessen Parameter aber keinen direkten Bezug zu Beschichtungseigenschaften erkennen lassen. Dem Ratenmodell liegt die Annahme eines dynamischen Bindungsgleichgewichts zugrunde. Alle in der Literatur beschriebenen Quecksilbermessungen und auch eigene Untersuchungen zeigen allerdings, dass das Quecksilber stabil in Beschichtung und Glas gebunden ist, so dass ein dynamisches Bindungsgleichgewicht unwahrscheinlich ist. Das Ratenmodell ist ein empirisches Modell, das die Quecksilberaufzehrung zum Teil sehr gut beschreiben kann. Es erlaubt allerdings keinen Einblick in die tatsächlichen Transport- und Bindungsprozesse.

Das in dieser Arbeit entwickelte Diffusionsmodell mit begrenzter Reaktion leistet genau dies. Die Beschreibung des Transports erfolgt durch einen Diffusionsprozess. Der Bindungsprozess wird als proportional zur Menge des beweglichen Quecksilbers angenommen. Das Modell kann die Messergebnisse teilweise sehr gut wiedergeben. Manche der Modellkurven können die Ergebnisse der Experimente allerdings nur schlecht beschreiben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Lampenbauprozess auf einer kommerziellen Fertigungslinie stattgefunden hat. Solche industriellen Prozesse unterliegen allerdings immer gewissen Schwankungen, die sich direkt auf die Quecksilberaufzehrung auswirken können. Zusätzlich können in den ersten Stunden der Brenndauer weitere Aufzehrungseffekte auftreten, die von dem Modell nicht berücksichtigt werden. Die Tatsache, dass die Messungen für einige Lampen allerdings sehr gut durch das Modell wiedergegeben werden, scheint ein Hinweis darauf zu sein, dass es

5. Zusammenfassung und Ausblick

die auftretenden Prozesse unter Vernachlässigung der Schwankungen, die durch die Lampenproduktion entstehen, und der Prozesse in den ersten Stunden der Brenndauer, gut beschreibt. Mit den vorliegenden Ergebnissen allein kann das Modell allerdings nicht gerechtfertigt werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Quecksilbermessungen von Knoll [55] bzw. von der OSRAM AG mit dem entwickelten Modell beschrieben. Diese Messungen wurden bis zu einer maximalen Brenndauer von ca. 7000 h bzw. 8000 h durchgeführt und können mit dem entwickelten Modell sehr gut beschrieben werden. Die Ergebnisse aus den eigenen Experimenten in Kombination mit der Beschreibung dieser zusätzlichen Messergebnisse sind ein sehr starker Hinweis auf die Gültigkeit des entwickelten Modells.

Das Modell unterscheidet den Transport und den Bindungsprozess. Dies ermöglicht einen sehr zielgerichteten Schichtentwicklungsprozess. Vorhandene Schichten können daraufhin untersucht werden, ob der Transport oder die Bindung der maßgebliche Prozess für die Quecksilberaufzehrung ist. Bei der Entwicklung neuer Schichtsysteme können diese Kenntnisse verwendet werden um den relevanten Prozess zu optimieren. Es kann z.B. die optimale Schichtdicke für einen bestimmten Beschichtungstyp bestimmt werden, wenn die Modellparameter für diese Beschichtung hinreichend genau bestimmt wurden. Es hat sich gezeigt, dass Reaktionen des Quecksilbers der hauptsächliche Grund für dessen Bindung in der Beschichtung sind, während die Transporteigenschaften der Beschichtung maßgeblich die Quecksilbermenge bestimmen, die während des Lampenbetriebs im Glas gebunden wird. So konnte z.B. gezeigt werden, dass die Sol-Gel-Beschichtungen aus dieser Arbeit nicht gut als Schutzschichten geeignet sind, da sie sehr hohe Reaktionsraten aufweisen, was dazu führt, dass sehr große Mengen Quecksilber in den Beschichtungen gebunden werden. Die Beschichtung mit der größten Diffusionskonstanten war die Beschichtung Al_2O_3 , eine Aluminiumoxid-Pulverbeschichtung mit einer Dicke von etwa 3200 nm. Der Quecksilbertransport durch diese Beschichtung ist deswegen so schnell, da sie mit einer großen Anzahl an Rissen versehen ist. Dies kann von dem Modell gut wiedergegeben werden, indem man eine große Diffusionskonstante verwendet.

Der Transportprozess durch die Beschichtung kann mit Hilfe der Diffusionsgleichung beschrieben werden. Es ergeben sich Diffusionskonstanten in der Größenordnung von $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Aufgrund dieser kleinen Diffusionskonstante kann Gasdiffusion als Transportprozess ausgeschlossen werden, da Diffusionskonstanten im Gas viel größer sein müssen. Auch die Diffusion durch die Beschichtungspartikel kann als unwahrscheinlich angesehen werden, da dem Autor keine Hinweise darauf bekannt sind, dass sich das Quecksilber innerhalb der Beschichtungspartikel befindet. Auch die Diffusionskonstanten, die sich aus der Theorie zur Knudsen-Diffusion ergeben stimmen nicht mit den ermittelten Diffusionskonstanten überein. Es bleibt die Möglichkeit, dass es sich bei dem Transportprozess um Oberflächendiffusion handelt. Dies kann durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht widerlegt werden, da die

5. Zusammenfassung und Ausblick

Diffusionskonstante bei Oberflächendiffusion abhängig von der Oberflächenterminierung um mehrere Größenordnungen schwanken kann.

Bei dem Bindungsprozess handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Quecksilberoxidbildung. Beim Einbrennen der Lampe können verschiedene Quecksilberverbindungen auftreten, die durch Reaktionen mit Verunreinigungen aus dem Lampenbauprozess entstehen. Als Reaktionspartner, die über die gesamte Brenndauer zur Verfügung stehen, kommen Wasser aus Glas und Beschichtung sowie die Hydroxygruppen an der Oberfläche der Beschichtungspartikel in Frage. Zur Reaktion von Wasser mit Quecksilber ist es notwendig das Wassermolekül zu dissoziieren. Die dafür nötige Energie wird durch die UV-Strahlung zur Verfügung gestellt. Dies erklärt auch die Tatsache, dass die Reaktionsrate der dünnsten Titandioxid-Pulverbeschichtung deutlich größer ist als die der beiden dickeren Beschichtungen. Da die UV-Intensität in diesen Beschichtungen sehr schnell mit der Schichtdicke abnimmt, ist die UV-Intensität pro Schichtdicke bei der dünnen Schicht sehr viel höher als bei den beiden anderen Schichten. Die erhöhte UV-Intensität begünstigt die Bildung von Quecksilberoxid, was sich in den Modellparametern durch eine höhere Reaktionsrate bemerkbar macht.

Beim Vergleich der Sol-Gel-Schichten mit den Pulverbeschichtungen fällt auf, dass die Reaktionsraten der Sol-Gel-Beschichtungen jeweils deutlich höher sind. Dies ist möglicherweise auf Rückstände des Sol-Gel-Prozesses zurückzuführen, die beim Ausheizen der Beschichtungen nicht vollständig entfernt wurden und als Reaktionspartner für das Quecksilber dienen können. Die Diffusionskonstanten der beiden Böhmschichten unterscheiden sich sehr stark, obwohl man gleich große Diffusionskonstanten erwarten würde. Die dickere dieser beiden Schichten (BoO_2) fällt allerdings durch einen extrem großen Wassergehalt und einen extrem hohen Quecksilberverbrauch auf. Möglicherweise treten in einem solchen Grenzfall Prozesse auf, die von dem vorgestellten Modell nicht beschrieben werden.

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene mathematische Modelle zur Beschreibung der Quecksilberaufzehrung in Leuchtstofflampen entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch nur begrenzte Mengen an Messwerten aufgenommen werden um die Modelle zu validieren. Für zukünftige Arbeiten wäre es sehr interessant weitere Messungen mit Brenndauern von bis zu mehreren Tausend Stunden durchzuführen. Auch kleinere Zeitschritte zwischen den einzelnen Messpunkten könnten zeigen wie gut der zeitliche Verlauf der Modelle mit dem echter Lampen übereinstimmt.

Die Untersuchungen mit Sputterschichten haben gezeigt, dass Beschichtungen mit kleiner Porosität und einem geringen Grad an Verunreinigung eine gute Barriere gegenüber dem Quecksilbertransport zum Glas darstellen können. Der Sputterprozess ist allerdings zu aufwändig, um für die Produktion von Schutzschichten in Leuchtstofflampen in Frage zu kommen. Daher ist die Weiterentwicklung des Sol-Gel-Prozesses,

5. Zusammenfassung und Ausblick

der auch sehr dichte Schichten ermöglicht, sehr interessant. Im Detail muss geklärt werden, aus welchem Grund die Sol-Gel-Beschichtungen solch auffällig große Reaktionsraten aufweisen und wie diese verringert werden können. Die Aufklärung des genauen Bindungsmechanismus wäre ebenfalls interessant. Die Untersuchungen in dieser Arbeit weisen darauf hin, dass das gebundene Quecksilber mit großer Wahrscheinlichkeit als Quecksilberoxid gebunden ist. Weitere Untersuchungen zur Klärung des tatsächlichen Bindungszustandes sind notwendig. Zur Unterscheidung zwischen oxidischem und metallischem Quecksilber könnten z.B. vergleichende CVAAS-Messungen durchgeführt werden, bei denen die Proben einmal mit Salzsäure und einmal mit Salpetersäure präpariert werden. Salpetersäure löst das Quecksilber sowohl im metallischen als auch im oxidischen Zustand, während die Salzsäure kein metallisches Quecksilber lösen kann.

Die ultraviolette Strahlung der Entladung scheint eine essentielle Rolle für den Bindungsmechanismus zu spielen. Es bleibt im Detail zu klären, welche Reaktionen stattfinden und ob die Strahlung bei 185 nm oder bei 254 nm relevant ist für die Quecksilberbindungsprozesse. Dazu sind verschiedene Experimente denkbar. Die Bestrahlung von Schutzschichten in der Anwesenheit von Quecksilber könnte klären, ob die UV-Strahlung tatsächlich der relevante Einfluss des Plasmas ist. Zusätzlich könnte man Lampen mit Schutzschichten bauen, die zwar die Quecksilberlinie bei 185 nm absorbieren, die Linie bei 254 nm allerdings weitgehend passieren lassen. Auf diese Weise könnte untersucht werden, welche der beiden Wellenlängen den größeren Einfluss auf den Bindungsprozess hat. Als Material für solche Untersuchungen kommt z.B. Scandiumoxid Sc_2O_3 in Frage [105].

Die Untersuchungen in dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die chemische Bindung des Quecksilbers an der Oberfläche der Beschichtungspartikel stattfindet. Für zukünftige Untersuchungen ist es von großem Interesse, Beschichtungen mit definierter Oberfläche herzustellen und zu prüfen ob ein Modell mit einer Reaktionsrate proportional zur Beschichtungsfläche den Prozess noch besser beschreiben kann. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Erweiterung des Modells auf Lampen, die zusätzlich zur Schutzschicht auch eine Leuchtstoffschicht aufweisen. Dazu müssen mit großer Wahrscheinlichkeit zwei verschiedene Diffusionskonstanten, Reaktionsraten und Quecksilberkapazitäten definiert werden.

Anhang

Anhang A: Hg-Mengen der 18W-Lampen

Die folgende Tabelle enthält die Quecksilbermengen, die in den 18W-Lampen mit CVAAS nachgewiesen werden konnten. Alle Werte sind in mg angegeben.

Beschichtung	Brenndauer	L1	L2	L3	L4	L5	Summe
AluC01	100 h	0.022	0.015	2.190	0.010	0.050	2.29
AluC02	100 h	0.030	0.014	1.850	0.014	0.018	1.93
AluC03	100 h	0.060	0.040	1.740	0.029	0.016	1.89
Bo01	100 h	0.018	0.031	2.230	0.030	0.010	2.32
Bo02	100 h	0.030	0.390	0.960	0.370	0.031	1.78
Alk01	100 h	0.023	0.013	2.120	0.021	0.008	2.19
TiW74001	100 h	0.026	0.006	1.840	0.004	0.007	1.88
TiW74002	100 h	0.023	0.001	2.050	0.003	0.005	2.08
TiW74003	100 h	0.023	0.001	2.020	0.007	0.006	2.06
TiSG01	100 h	0.031	0.003	1.710	0.004	0.007	1.76
AluC01	1000 h	0.068	0.150	0.820	0.076	0.018	1.13
AluC02	1000 h	0.043	0.057	1.640	0.083	0.041	1.86
AluC03	1000 h	0.087	0.199	1.670	0.199	0.080	2.24
Bo01	1000 h	0.043	0.148	1.850	0.126	0.031	2.20
Bo02	1000 h	0.064	0.450	0.700	0.410	0.050	1.67
Alk01	1000 h	0.057	0.110	1.690	0.078	0.032	1.97
TiW74001	1000 h	0.043	0.031	1.840	0.008	0.015	1.94
TiW74002	1000 h	0.022	0.002	1.740	0.001	0.012	1.78
TiW74003	1000 h	0.025	0.002	2.050	0.005	0.020	2.10
TiSG01	1000 h	0.037	0.018	2.170	0.016	0.025	2.27
AluC01	2000 h	0.076	0.117	1.030	0.062	0.048	1.33
AluC02	2000 h	0.070	0.093	1.590	0.115	0.061	1.93
AluC03	2000 h	0.118	0.258	1.020	0.213	0.087	1.70
Bo01	2000 h	0.070	0.142	1.317	0.116	0.036	1.68
Bo02	2000 h	0.112	0.456	0.679	0.464	0.083	1.79
Alk01	2000 h	0.074	0.166	1.570	0.096	0.051	1.96
TiW74001	2000 h	0.095	0.071	1.810	0.018	0.028	2.02
TiW74002	2000 h	0.044	0.003	1.720	0.003	0.020	1.79
TiW74003	2000 h	0.042	0.003	1.860	0.003	0.022	1.93
TiSG01	2000 h	0.037	0.018	1.780	0.009	0.028	1.87

Anhang A: Hg-Mengen der 18W-Lampen

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse der RBS-Messungen der 18W-Schutzschichtlampen. Aufgeführt sind die Hg-Konzentrationen im Glas und in der Schicht nach 100 h, 1000 h und 2000 h Brenndauer in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Beschichtung	Hg in der Schicht @ 100 h	Hg im Glas @ 100 h	Hg in der Schicht @ 1000 h	Hg im Glas @ 1000 h	Hg in der Schicht @ 2000 h	Hg im Glas @ 2000 h
AluC01	0.245	0.051	3.445	0.209	1.682	0.284
AluC02	0.066	0.041	0.061	0.092	0.093	0.163
AluC03	0.127	0.051	0.122	0.168	0.332	0.117
Bo01	0.270	0.056	0.535	0.025	0.652	0.045
Bo02	0.550	0.025	0.693	0.041	0.668	0.077
Alk01	0.311	0.044	3.531	0.158	1.605	0.032
TiW74001	0.494	0.025	0.851	0.076	1.519	0.025
TiW74002	0.051	0.051	0.056	0.046	0.093	0.097
TiW74003	0.082	0.036	0.158	0.036	0.117	0.020
TiSG01	0.020	0.020	0.168	0.020	0.251	0.052

Anhang B: Hg-Mengen der Scherbenlampen

In den folgenden Tabellen sind die Quecksilbermengen für die Proben in den Scherbenlampen angegeben. Alle Werte sind in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ angegeben.

SL01	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
AluC01	0.158	0.050	1.045	0.201
AluC02	0.099	0.032	0.041	0.038
AluC03	0.160	0.045	0.151	0.034
Bo01	0.095	0.070	0.445	0.034
Bo02	0.429	0.032	0.634	0.034
Alk01	0.625	0.025	3.280	0.043

SL02	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 1000 h
AlSput01	0.043	0.020	0.043	0.005
AlSput02	0.032	0.011	0.050	0.005
TiSG01	0.054	0.014	0.921	0.395
Bo01	0.099	0.023	0.167	0.041
Bo02	0.163	0.016	0.318	0.041
Alk01	0.865	0.068	3.210	0.045

SL03	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
AluC01	0.169	0.032	0.851	0.142
AluC02	0.059	0.020	0.074	0.041
AluC03	0.077	0.011	0.314	0.047
AlSput01	0.025	0.011	0.063	0.009
AlSput02	0.054	0.023	0.065	0.007
Alk01	0.684	0.045	2.370	-

SL04	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
TiW74001	0.163	0.061	0.582	0.011
TiW74002	0.074	0.025	0.056	0.027
TiW74003	0.131	0.018	0.138	0.034
TiSG01	0.050	0.016	0.284	0.079
TiSput01	0.029	0.005	0.070	0.025
TiSput02	0.034	0.009	0.192	0.025

Anhang B: Hg-Mengen der Scherbenlampen

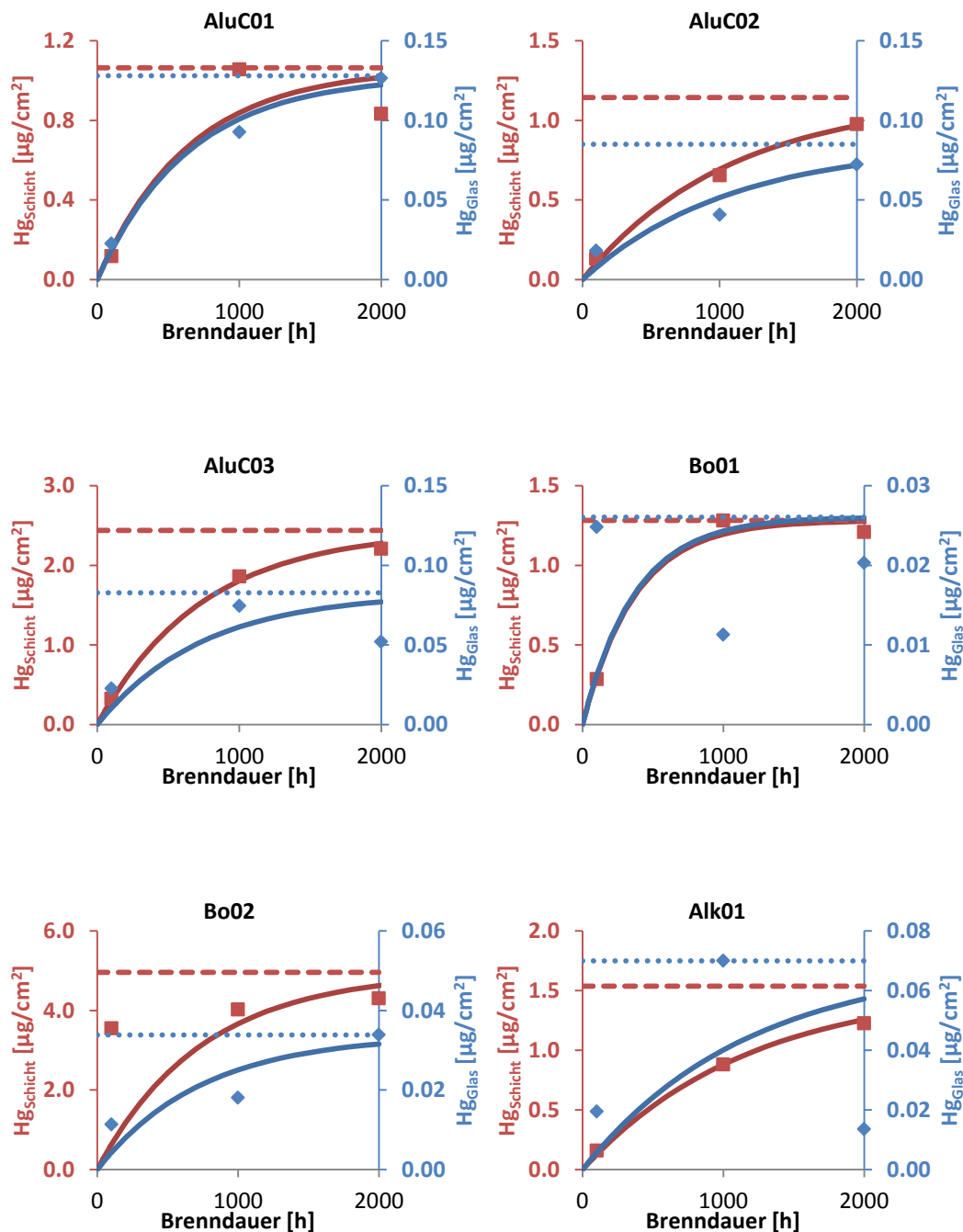
SL05	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
AluC01	0.151	0.056	1.043	0.113
AluC02	0.059	0.023	0.115	0.052
AluC03	0.104	0.056	0.172	0.045
TiW74001	0.246	0.043	0.524	0.070
TiW74002	0.088	0.038	0.077	0.034
TiW74003	0.120	0.014	0.108	0.020

SL06	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
Bo01	0.131	0.043	0.210	0.077
Bo02	0.244	0.034	0.616	0.079
Alk01	0.549	0.018	2.876	-
TiSG01	0.242	0.038	0.104	0.023
TiSput01	0.199	0.011	0.499	0.027
TiSput02	0.248	0.079	0.312	0.016

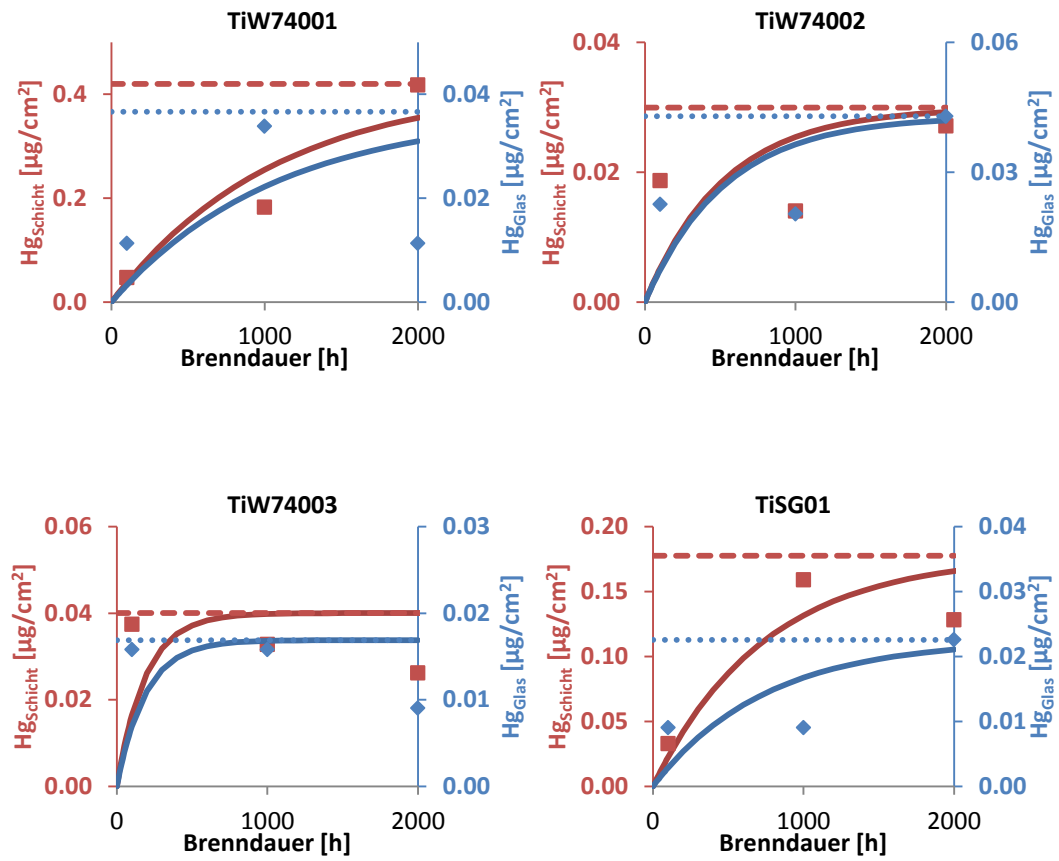
SL07	Hg-Schicht @ 100 h	Hg-Glas @ 100 h	Hg-Schicht @ 1000 h	Hg-Glas @ 1000 h
AlSput01	0.023	0.011	0.036	0.009
AlSput02	0.054	0.023	0.054	0.005
Alk01	0.501	0.034	1.449	0.142
TiSG01	0.111	0.050	0.316	0.034
TiSput01	0.077	0.043	0.293	0.023
TiSput02	0.050	0.023	0.156	0.014

Anhang C: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Ratenmodell

Aufgetragen sind die gemessenen Quecksilbermengen in der Beschichtung und im Glas sowie die zugehörigen Modellkurven. Die gestrichelten Linien zeigen den jeweiligen Grenzwert für große Zeit t .

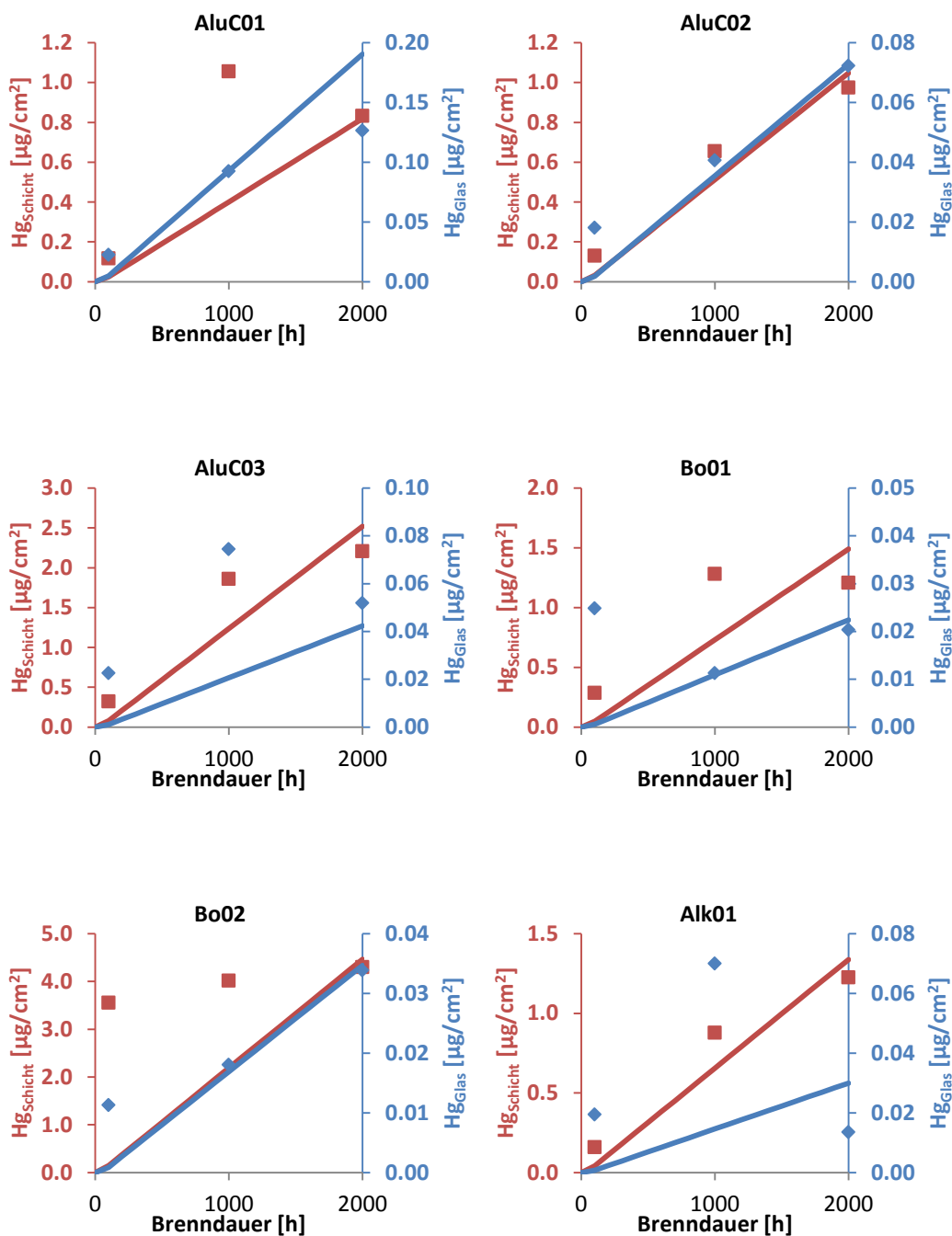


Anhang C: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Ratenmodell

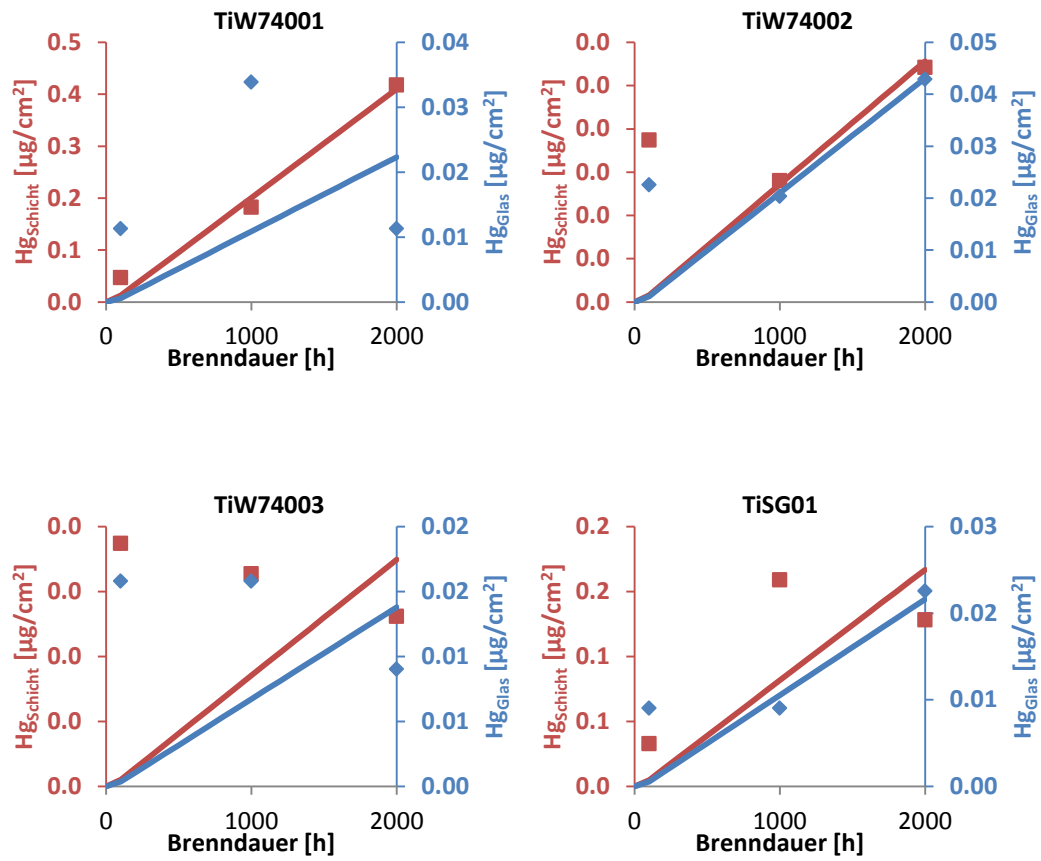


Anhang D: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Diffusions- Reaktionsmodell

Aufgetragen sind die gemessenen Quecksilbermengen in der Beschichtung und im Glas sowie die zugehörigen Modellkurven.

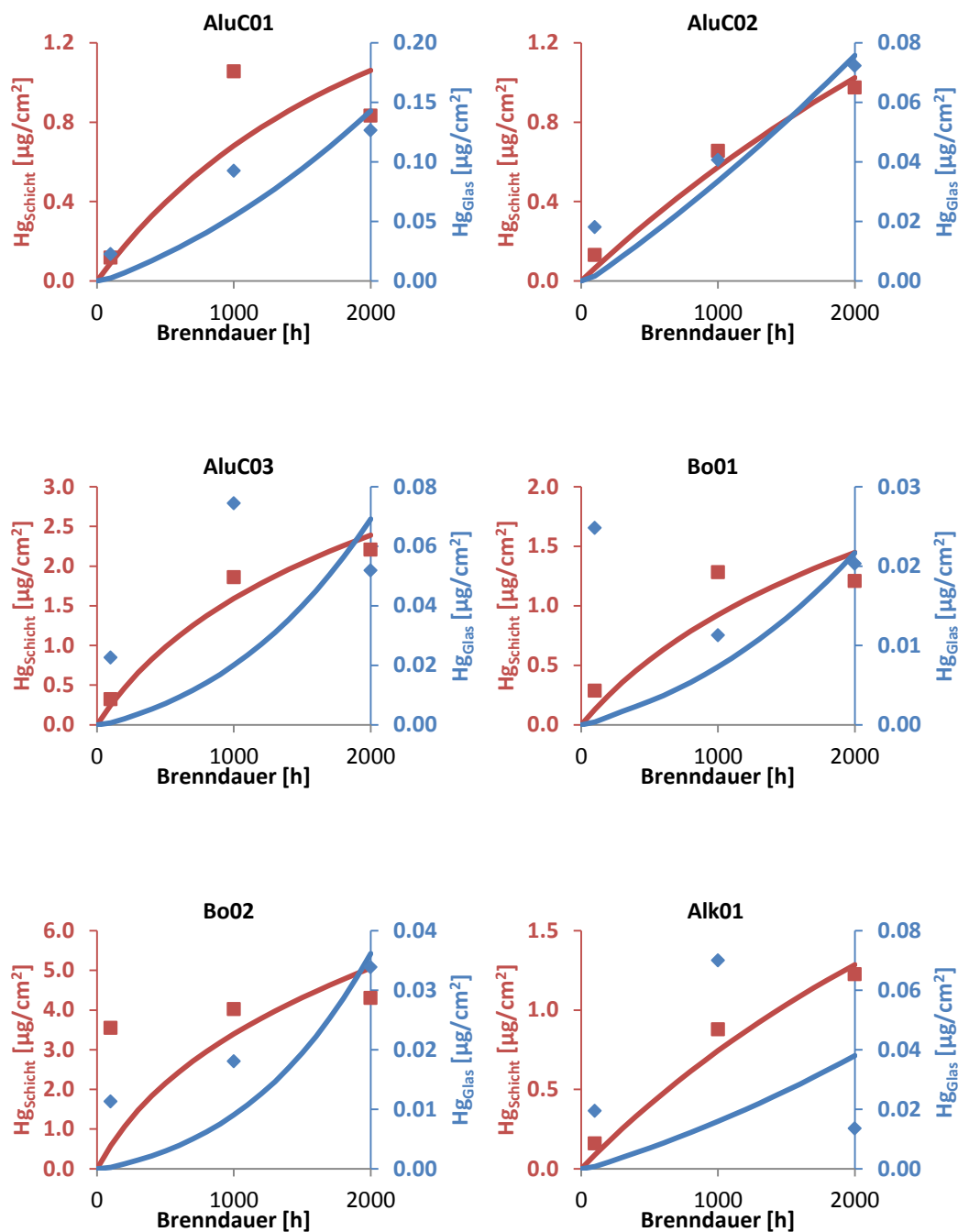


Anhang D: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Diffusions- Reaktionsmodell

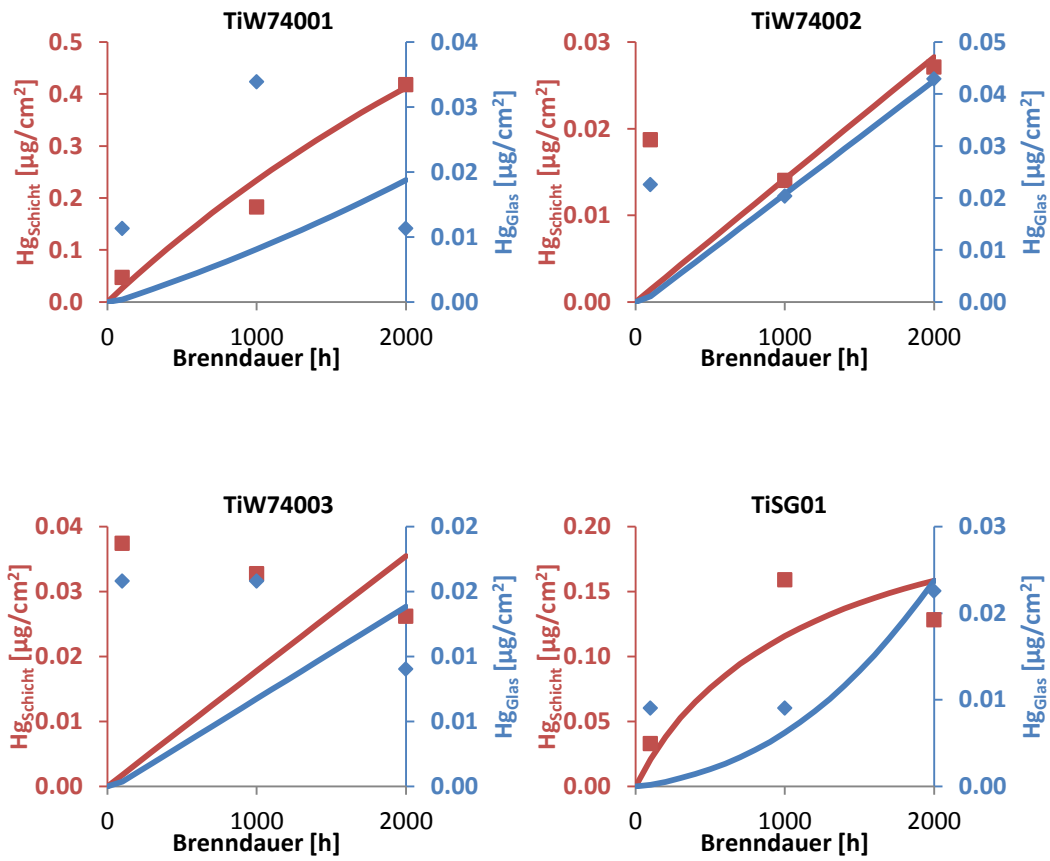


Anhang E: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Diffusionsmodell mit begrenzter Reaktion

Aufgetragen sind die gemessenen Quecksilbermengen in der Beschichtung und im Glas sowie die zugehörigen Modellkurven.



Anhang E: Hg-Messungen und Modellkurven nach dem Diffusionsmodell mit begrenzter Reaktion



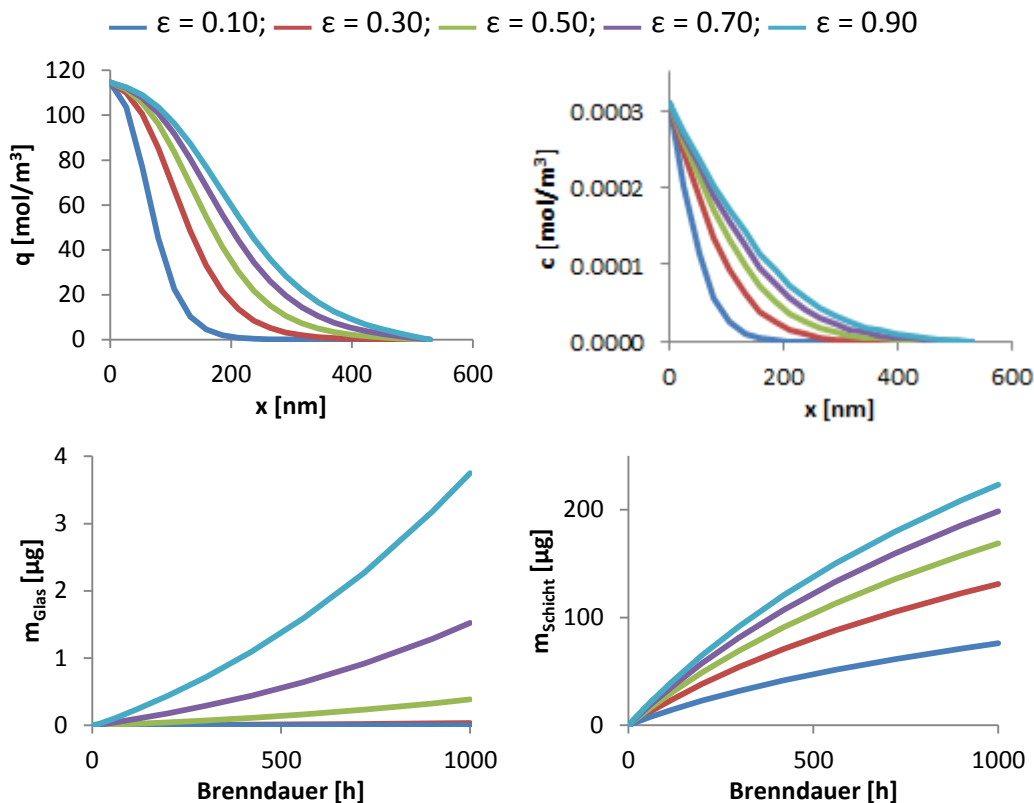
Anhang F: Eigenschaften des Diffusionsmodells mit begrenzter Reaktion

Im Folgenden sind verschiedene Berechnungen durchgeführt worden um die Auswirkung einzelner Parameter auf die verschiedenen Quecksilbermengen bzw. -konzentrationen zu untersuchen. Falls nicht anders angegeben wurden folgende Parameter verwendet:

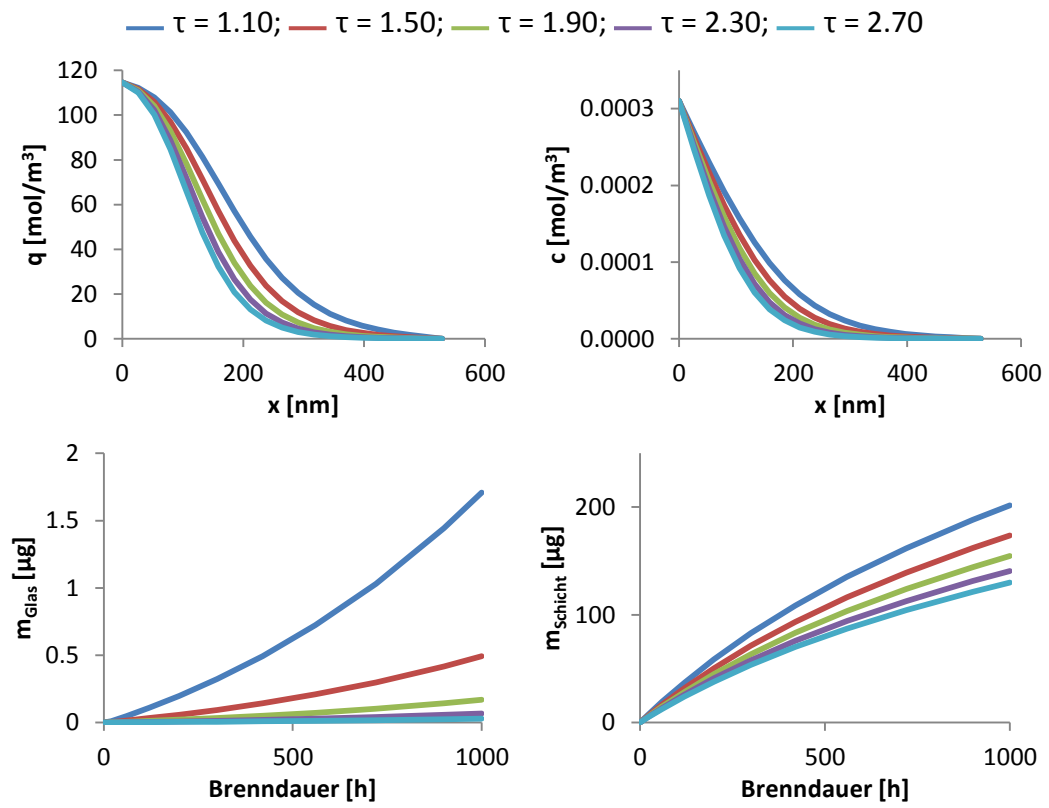
Randkonzentration c_0 [mol/m³]	$3 \cdot 10^{-4}$
Tortuosität τ	1.134
Diffusionskonstante D [m²/s]	$4.18 \cdot 10^{-15}$
Porosität ϵ	0.700
Reaktionskonstante r [s⁻¹]	0.417
Schichtdicke d [nm]	26.45
Quecksilberkapazität $m_{s,max}$ [µg]	549.300

Gezeigt ist jeweils ein Diagramm mit der Konzentration des gebundenen Quecksilbers in der Schicht c_{gebunden} und der Konzentration des mobilen Quecksilbers c_{mobil} aufgetragen über der Schichtdicke. Weiter ist die Zeitentwicklung der im Glas bzw. in der Schicht gebundenen Quecksilbermenge gezeigt (m_{Glas} bzw. m_{Schicht}).

Abhängigkeit von der Porosität ϵ :

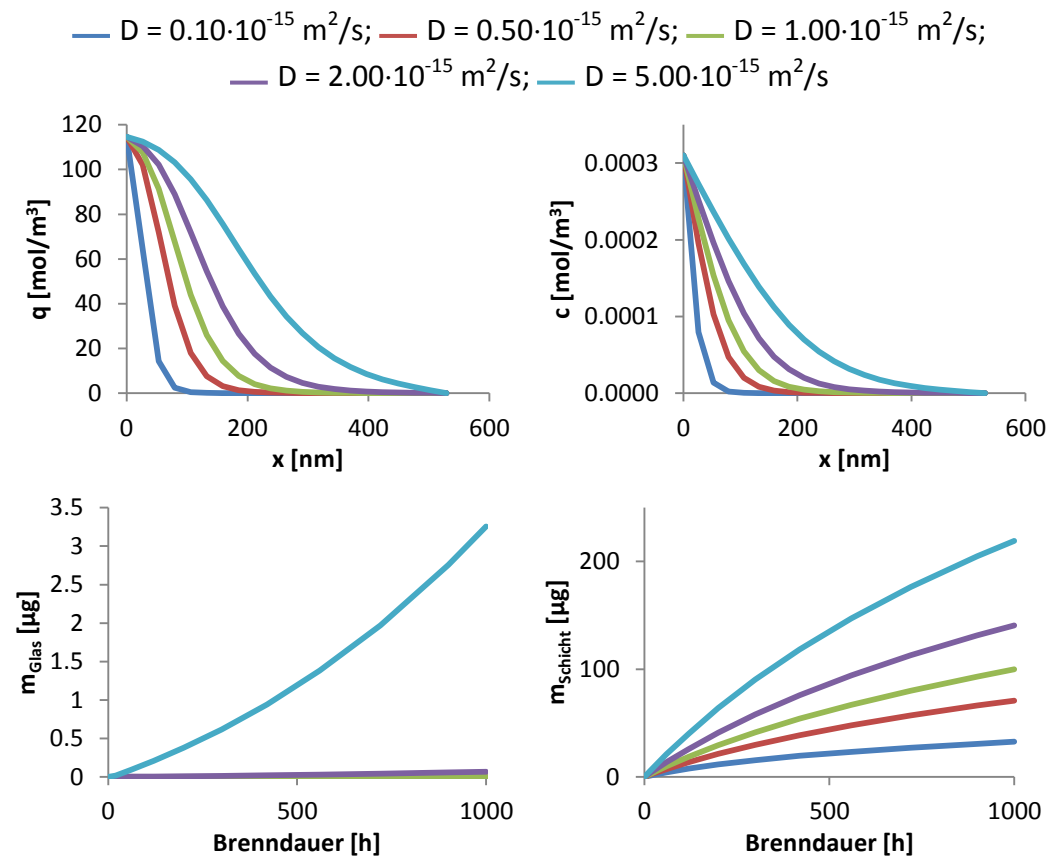


Abhängigkeit von der Tortuosität τ :



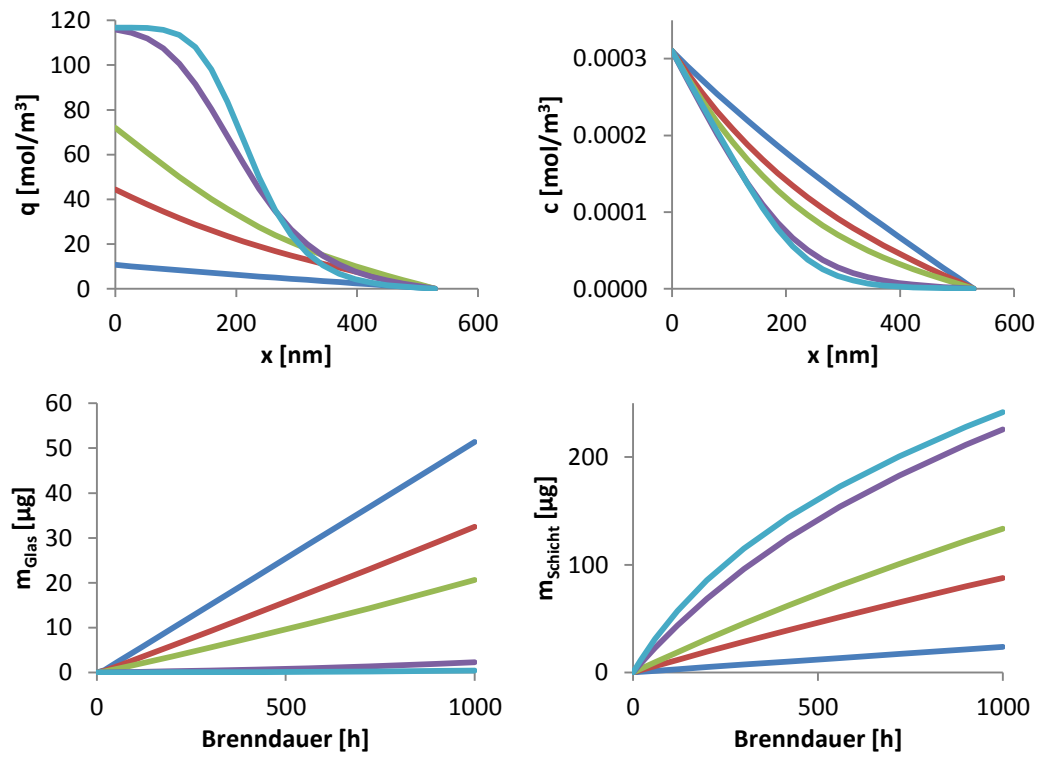
Anhang F: Eigenschaften des Diffusionsmodells mit begrenzter Reaktion

Abhängigkeit von der Diffusionskonstanten D :



Abhängigkeit von der Reaktionsrate r :

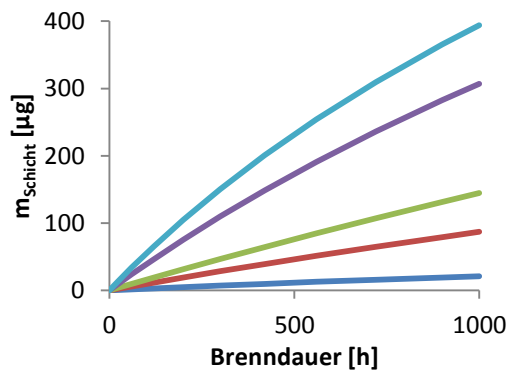
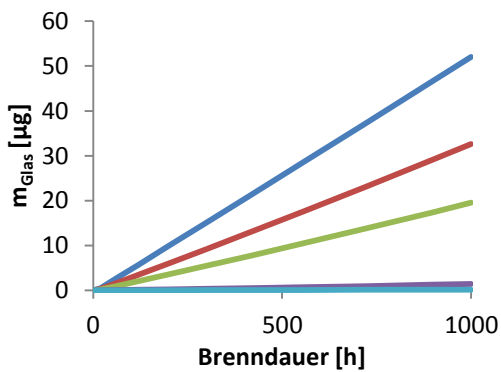
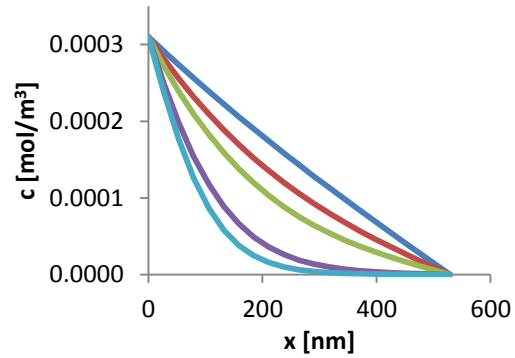
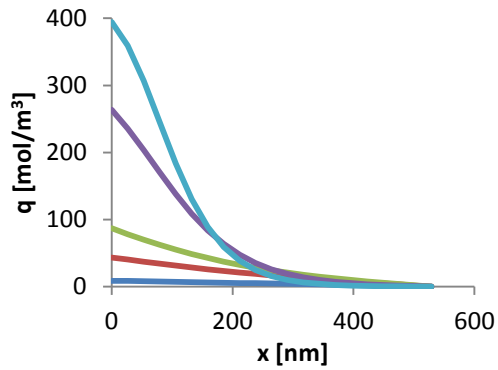
— $r = 0.010 \text{ s}^{-1}$; — $r = 0.050 \text{ s}^{-1}$; — $r = 0.100 \text{ s}^{-1}$; — $r = 0.500 \text{ s}^{-1}$; — $r = 1.000 \text{ s}^{-1}$



Anhang F: Eigenschaften des Diffusionsmodells mit begrenzter Reaktion

Abhängigkeit von der Quecksilberkapazität der Beschichtung $m_{s,max}$; $m_{s,max}$ berechnet sich aus q_{max} durch Multiplikation von q_{max} mit dem Volumen der Beschichtung:

— $m_{s,max} = 100 \mu\text{g}$; — $m_{s,max} = 500 \mu\text{g}$; — $m_{s,max} = 1000 \mu\text{g}$; — $m_{s,max} = 1500 \mu\text{g}$;
— $m_{s,max} = 2000 \mu\text{g}$



Literaturverzeichnis

- [1] "Richtlinie 2005/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates", *Amtsblatt der Europäischen Union*, pp. L 191/29-58, 2005.
- [2] "Verordnung (EG) Nr. 244/2009 der Kommission", *Amtsblatt der Europäischen Union*, pp. L 76/3-16, 2009.
- [3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [4] J. F. Waymouth, *Electric Discharge Lamps*.: M.I.T. Press, 1971.
- [5] M. Oomen, "Mercury reduction in TL fluorescent lamps", in *Proceedings of the 8th international symposium on the science & technology of light sources*, Greifswald, 1998, pp. 24-32.
- [6] G. Herrmann and S. Wagener, *Die Oxydkathode, Zweiter Teil: Technik und Physik*, 2nd ed. Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag, 1950.
- [7] U. Kümmel, "Zur Vergrauung von Entladungsgefäßen", *Appl. Phys.*, vol. 7, pp. 93-97, 1975.
- [8] S. van Heusden and B. J. Mulder, "Interaction of a low-pressure mercury discharge with the discharge tube wall", *Appl. Phys. A*, vol. 23, no. 4, pp. 355-356, 1980.
- [9] B. J. Mulder and S. van Heusden, "Mechanism of the darkening of soda-lime glass by a low-pressure mercury vapour discharge", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 63, pp. 137-141, 1981.
- [10] B. J. Mulder and S. van Heusden, "Mechanism of glass darkening by a low pressure mercury discharge", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 2, pp. 440-449, 1983.

- [11] M. J. Fuller, "Interaction of the low-pressure mercury discharge with soda-lime glass", *Light. Res. & Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 113-118, 1984.
- [12] E. G. Thaler, R. H. Wilson, D. A. Doughty, and W. W. Beers, "Measurement of the mercury bound in the glass envelope during operation of fluorescent lamps", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, pp. 1968-1970, 1995.
- [13] D. A. Doughty, R. H. Wilson, and E. G. Thaler, "Mercury-glass interactions in fluorescent lamps", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 10, pp. 3542-3550, 1995.
- [14] T. A. Dang, T. A. Frisk, M. W. Grossmann, and C. H. Peters, "Identification of mercury reaction sites in fluorescent lamps", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 10, pp. 3896-3902, 1999.
- [15] T. A. Dang, T. A. Frisk, and M. W. Grossmann, "Applications of surface analytical techniques for study of the interactions between mercury and fluorescent lamp materials", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, pp. 560-570, 2002.
- [16] V. D. Hildenbrand, C. J. M. Denissen, L. M. Geerdinck, C. van der Marel, J. H. M. Snijders, and Y. Tamminga, "Interactions of thin solid films with a low-pressure mercury discharge", *Thin Solid Films*, vol. 371, pp. 395-302, 2000.
- [17] V.D. Hildenbrand, C.J.M. Denissen, A.J.H.P. van der Pol, A.H.C. Hendriks, C. van der Marel, J.H.M. Snijders, Y. Tamminga, H.H. Brongersma, and M.M. Viitanen, "Reduction of Mercury Loss in Fluorescent Lamps Coated with Thin Metal-Oxide Films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 7, pp. H147-H155, 2003.
- [18] H. Landolt and R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, K. Schäfer and E. Lax, Eds. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Deutschland: Springer Verlag, 1960.
- [19] "Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates", *Amtsblatt der Europäischen Union*, pp. L 37/19-23, 2003.
- [20] OSRAM AG. (2012, Februar) [Online]. http://www.osram.de/osram_de/Ueber_uns/Gesellschaft_und_Umwelt_-_Global_Care/Produkte_und_Umwelt/Kriterien_zur_Bewertung_von_Nachhaltigkeit/PrimaereLeistungsmerkmale/Quecksilber/Quecksilber_reduzieren/index.html
- [21] L. de Broglie, "On the theory of quanta", *Ann. der Phys.*, vol. 10, pp. 22-128, 1925.

- [22] A. M. Ure, "The determination of mercury by non-flame atomic absorption and fluorescence spectrometry: a review", *Anal. Chim. Acta*, vol. 76, no. 1, pp. 1-26, 1975.
- [23] R. Dobrowolski and J. Mierzwa, "Determination of mercury in fluorescent lamp cullet by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectroscopy", *Analyst*, vol. 121, pp. 897-900, 1996.
- [24] P. Essers, Z. Weng, and Z. Yang, "Method for determining the Hg-content in fluorescent lamps", 2007.
- [25] W.-K. Chu, J. W. Mayer, and M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*. San Diego, USA: Academic Press, Inc., 1979.
- [26] M. O. Thompson. (2011, Oktober) RUMP Documentation. [Online]. <http://www.genplot.com/doc/rump.htm>
- [27] L. R. Doolittle, "Algorithms for the rapid simulation of Rutherford Backscattering Spectra", *Mat. Sci. Eng.*, vol. B9, pp. 344-351, 1985.
- [28] J. F. Ziegler, *Helium - Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter*. New York, USA: Pergamon Press, 1977.
- [29] W. H. Bragg and R. Kleeman, "On the α particles of Radium and their loss of range in passing through various atoms and molecules", *Philos. Mag.*, vol. 10, no. 57, pp. 318-340, 1905.
- [30] N. Bohr, "On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter", *Philos. Mag.*, vol. 25, no. 145, pp. 10-31, 1913.
- [31] Yu. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). [Online]. <http://physics.nist.gov/asd3>
- [32] OSRAM GmbH, *Taschenbuch der Lampentechnik*. Berlin: Springer, 1987.
- [33] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [34] C. Wille, Sol-Gel-Al₂O₃-Schichten auf Quarzglas - Herstellung, Charakterisierung und Einsatz in Entladungslampen, 2003, Dissertation; Universität Halle-Wittenberg.

- [35] J. Chen, L. Gao, J. Huang, and D. Yan, "Praparation of nanosized titania powder via the controlled hydrolysis of titanium alkoxide", *J. Mat. Sci.*, vol. 31, pp. 3497-3500, 1996.
- [36] P. della Porta and E. Rabusin, "Mercury Dispensing and Gettering in Fluorescent Lamps", *Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2*, no. 1, pp. 45-48, 1974.
- [37] P. della Porta, "Vacuum and gettering problems in electron tubes and lamps of both filament and discharge types", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 532-538, 1972.
- [38] C. Boffito and A. Corazza, "Getters for Lighting Applications", in *Light Sources 2004, Proccedings of the Tenth International Symposium on the Science and Technology of Light Sources, Toulouse, France, 18-22 July 2004*, G. Zissis, Ed. Bristol, Philadelphia, UK: Institute of Physics Publishing, 2004, pp. 95-104.
- [39] R. J. Eagan, J. P. DeLuca, and C. G. Bergeron, "Crystal Growth in the System PbO-B2O3", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 4, pp. 214-219, 1970.
- [40] D. L. Corker and A. M. Glazer, "Structure and Optical Non-linearity of PbO.2B2O3", *Acta Cryst.*, vol. B52, pp. 260-265, 1996.
- [41] J. F. White and W. B. Silverman, "Some Studies on the Solarization of Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 8, pp. 252-257, 1950.
- [42] R. C. Weast, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, first student edition ed. Boca Raton, Florida: CRC press, Inc., 1988.
- [43] M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, Eds., *Handbook of Optics*, 2nd ed. New York, USA: McGraw-Hill, Inc., 1995.
- [44] R. C. Weast, "Physical Constants of Inorganic Compounds", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio: CRC Press, 1975, pp. B68-B154.
- [45] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, "Resolved Quadrupolar Transition in TiO2".
- [46] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, vol. 16, pp. 1214-1222, 1983.
- [47] J. R. DeVore, "Refractive Indices of Rutile and Sphalerite", *J. Opt. Soc. of America*, vol. 41, no. 6, pp. 416-419, 1951.

- [48] J. B. Peri and R. B. Hannan, "Surface Hydroxyl Groups on γ -Alumina", *J. Phys. Chem.*, vol. 64, pp. 1526-1530, 1960.
- [49] H. Knözinger and P. Ratnasamy, "Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 31-70, 1978.
- [50] C. Morterra and G. Magnacca, "A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species", *Catal. Today*, vol. 27, pp. 497-532, 1996.
- [51] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H Toulhoat, "Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study", *J. Catal.*, vol. 211, pp. 1-5, 2002.
- [52] B. J. Todd, "Outgassing of Glass", in *Symposium on Glass in Electronics*, Sheffield, 1966.
- [53] K. Haase, Ausgasen von Weichgläsern - Erste Untersuchungen zur kombinierten Behandlung von Gläsern mit Wärme und UV-C-Strahlung, 2012, Bachelorarbeit, Universität Augsburg.
- [54] J. Mayer, mündliche Mitteilung, März 2012.
- [55] M. Knoll, On the mercury transport through metal oxide coatings in fluorescent lamps, 2008, Dissertation, Universität Augsburg.
- [56] K. Matsuo, T. Atagi, and Y. Ikai, "Mercury consumption in fluorescent lamps and technology for controlling this consumption", *National Technical Report*, vol. 43, no. 2, pp. 83-87, 1997.
- [57] R. W. Mooney and W. C. Gungle, "Fluorescent lamp performance as affected by impurity gases", *Ill. Eng.*, vol. 51, pp. 793-800, 1956.
- [58] C. Kenty and J. R. Cooper, "A study of the effect of gas impurities in fluorescent lamps", *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 87, no. 1, pp. 397-411, 1945.
- [59] I. P. Bakk, N. Benkö, and L. Nyulászi, "The effect of contaminants on mercury consumption of fluorescent lamps", *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 95001-95006, 2009.
- [60] P. W. C. Verhees, "Mercury consumption in fluorescent lamps", in *Proceedings of the 5th international symposium on the science & technology of light sources*, York, 1989.

- [61] R. M. Tichane, "Sodium diffusion into a fluorescent lamp", *Ill. Eng.*, vol. 58, pp. 560-561, 1963.
- [62] H. Ito, Y. Yuge, A. Taya, M. Tamatani, and K. Terashima, "Charging Tendency of Phosphors and Blackening Phenomena in Fluorescent Lamps", *J. Light & Vis. Env.*, vol. 17, no. 2, pp. 41-49, 1993.
- [63] M. Tamatani, "Contact electrification phenomena on phosphor particle surfaces", *J. Luminescence*, vol. 100, pp. 317-323, 2002.
- [64] A. V. Krasnochub and A. I. Vasiliev, "Qualitative model of the operating mechanism of the protective coating for low pressure Hg lamps", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, pp. 1378-1383, 2006.
- [65] H. J. Lee and J. P. Verbonceur, "Simulation of a positive column discharge with a one-dimensional radial radiation transport coupled particle-in-cell model", *J. Appl. Phys.*, vol. 90, pp. 4957-4965, 2001.
- [66] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets", *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. 174, pp. 257-269, 1980.
- [67] G. G. Lister, J. E. Lawler, W. P. Lapatovich, and V. A. Godyak, "The physics of discharge lamps", *Rev. Mod. Sci.*, vol. 76, pp. 541-598, 2004.
- [68] K. Matsuo, T. Atagi, and Y. Ikai, "Mercury consumption in fluorescent lamps", in *Proceedings of the 8th international symposium on the science & technology of light sources*, Greifswald, 1998.
- [69] A. Fick, "Über Diffusion", *Ann. d. Phys.*, vol. 170, no. 1, pp. 59-86, 1855.
- [70] P. Gratwohl, *Diffusion in Natural Porous Media*. Dordrecht, Niederlande: Kluwer Academic Publisher Group, 2008.
- [71] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford, UK: Clarendon Press, 1975.
- [72] S. Stahl, *Real Analysis: A Historical Approach*, 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [73] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. Oxford, UK: Clarendon Press, 1990.
- [74] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5th ed. Thun und Frankfurt am Main: Verlag Harri Deutsch, 2001.

- [75] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*. New York, USA: Wiley, 1954.
- [76] Fluck and Heumann, *Periodensystem der Elemente*, 2nd ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [77] A. P. Batra and H. B. Huntington, "Anisotropic Diffusion of Mercury in Zinc", *Phys. Rev.*, vol. 154, no. 3, pp. 569-571, 1967.
- [78] T. Okabe, A. L. Hines, and R. F. Hochman, "Diffusion of Mercury in Ag₃Sn", *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 49-53, 1976.
- [79] P. J. Shires, A. L. Hines, and T. Okabe, "Diffusion of Mercury in Ag₂Hg₃", *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 4, pp. 1734-1735, 1977.
- [80] W. K. Warburton, "Diffusion of Mercury in Tin", *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 6, pp. 2161-2165, 1972.
- [81] C. A. Allen and W. J. Fredericks, "The Diffusion of Mercury in Purified KCl and the Effect of OH⁻ on Diffusion", *Phys stat. sol. (b)*, vol. 55, no. 2, pp. 615-622, 1973.
- [82] A. J. Mortlock and A. H. Rowe, "Atomic Diffusion of Mercury in Gold", *Philos. Mag.*, vol. 114, no. 11, pp. 1157-1164, 1965.
- [83] E. L. Cussler, *Diffusion - Mass Transfer in Fluid Systems*, Second Edition ed., Cambridge University Press, Ed. Cambridge, UK, 1997.
- [84] R. Meyer, Q. Ge, J. Lockemeyer, M. Yeates, M. Lemanski, D. Reinalda, and M. Neurock, "An ab initio analysis of adsorption and diffusion of silver atoms on alumina surfaces", *Surf. Sci.*, vol. 601, pp. 134-145, 2007.
- [85] R. Bove and S. Ubertini, *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*. Heidelberg, Deutschland: Springer Science+Business Media, B. V., 2008.
- [86] J. Crank and P. Nicolson, "A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type", *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 43, pp. 50-67, 1947.
- [87] S. D. Conte and C. de Boor, *Elementary Numerical Analysis - An Algorithmic Approach*, G. Springer, Ed. New York, USA: McGraw-Hill Book Company, 1980.
- [88] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, USA: John Wiley & Sons, 1984.

- [89] P. Deuflhard and A. Hohmann, *Numerische Mathematik 1, Eine algorithmische Einführung*. Berlin, Deutschland: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2008.
- [90] E. W. Washburn, "Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material", *Proceedings of the National Academy of Sciences of America*, vol. 7, pp. 115-116, 1921.
- [91] A. Baiker and A. Relthaar, "Contact Angle of Mercury against Catalyst Materials for Use in Intrusion Porosimetry", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 21, pp. 590-591, 1982.
- [92] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2008.
- [93] J. Almanstoetter and B. Eberhard, "First-principles calculations of mercury reactions with contaminants in fluorescent lamps", OSRAM GmbH, Schwabmünchen, R&D TM DM-E 05/10, 2010.
- [94] G. Gaertner and W. Van Den Hoek, "Gas discharge lamp comprising an oxide emitter electrode", US 6,680,574 B1, Jan. 20, 2004.
- [95] M. Naka, M. Kai, Y. Egashira, K. Tomita, Y. Manabe, Y. Yamagata, and K. Uchino, "Measurements of Distributions of Ba Atom Density and Electrode Temperature in Low-Pressure Fluorescent Lamp", *J. Plasma Fusion Res.*, vol. 8, pp. 1308-1312, 2009.
- [96] J. Rudolph, "Photochemische Prozesse in der Leuchtstofflampe", *Techn. Wiss. Abh. der OSRAM Ges.*, vol. 10, pp. 141-160, 1969.
- [97] J. S. Levine, *The Photochemistry of Atmospheres*. London, UK: Academic Press inc. (London) Ltd., 1985.
- [98] J. B. Jansma, E. E. Hammer, and S. Han, "Photolytic Dehydration of Coating Surfaces During Lamp Operation Influence Mercury Binding, Lumen Maintenance, and Lamp Life", in *9th Int. Symp. on the Sci. and Technol. of Light Sources*, Ithaca, USA, 2001, pp. 399-400.
- [99] X. Wang and L. Andrews, "Infrared Spectrum of $\text{Hg}(\text{OH})_2$ in Solid Neon and Argon", *Inorg. Chem.*, vol. 44, pp. 108-113, 2005.
- [100] M. Wang, T. Zhu, H. Luo, H. Wang, and W. Fan, "Effects of Reaction Conditions on Elemental Mercury Oxidation in Simulated Flue Gas by DC Nonthermal Plasma", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 5914-5919, 2011.

- [101] M. P. Seah and W. A. Dench, "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids", *Surf. Interf. Ana.*, vol. 10, pp. 2-11, 1979.
- [102] M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
- [103] P. Laven. (2012, Februar) MiePlot - A computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory & the Debye series. [Online]. <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>
- [104] R. H. French, H. Müllejans, and D. J. Jones, "Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 2549-2557, 1998.
- [105] H. H. Tippins, "Absorption edge spectrum of scandium oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 27, pp. 1069-1071, 1966.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre herzlich bedanken:

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. S. R. Horn für die Möglichkeit diese Arbeit am seinem Lehrstuhl durchzuführen. Mit vielen wertvollen Ratschlägen und anregenden Diskussionen hat er wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Bei Prof. Dr. B. Stritzker bedanke ich mich besonders, da er sich bereit erklärt hat das Zweitgutachten zu erstellen.

Bei Dr. R. Tidecks bedanke ich mich für viele anregende Diskussionen, das gewissenhafte Korrekturlesen der Arbeit sowie das nie endende Interesse für die OSRAM-Projekte.

Besonderer Dank gilt auch Dr. A. Konrad, der die Arbeit von OSRAM Seite betreut hat. Die vielen wertvollen Ratschläge, das immer offene Ohr und die experimentellen Möglichkeiten, die ich bei der OSRAM AG nutzen konnte, haben sehr großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Bei Dr. J. Reichardt und Dr. J. Dirks bedanke ich mich für das Ermöglichen der Kooperation von Seiten der OSRAM AG.

Bei J. Mayer bedanke ich mich für die immer angenehme Bürogesellschaft und die ständige Bereitschaft jegliche Details der Arbeit zu diskutieren.

Dr. C. Wille danke ich für die Herstellung der Sol-Gel-Beschichtungen und für intensive Diskussionen.

Besonderer Dank gilt Dr. M. Knoll, der mir bereits während der Diplomarbeit das wissenschaftliche Arbeiten beigebracht hat und der mir auch während der Doktorarbeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Nicht zu vergessen ist die Einführung in die Geheimnisse der Excel-Makros.

Bei Dr. M. Raukas bedanke ich mich für seine Bereitschaft jegliche Fragen zur Endura zu beantworten.

Dr. H. Knüttel danke ich für das besputtern der EDX-Proben mit Kohlenstoff.

Danksagung

Dr. G. Schmid hat durch interessante Diskussionen bzgl. der Quecksilberaufzehrungsmodelle ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanke.

Bei F. Bachmeier bedanke ich mich für die vielen Stunden, die er mit dem Bau der sehr empfindlichen Lampen mit den eingeklebten Scherben verbracht hat.

Bei F. Stoll bedanke ich mich dafür, dass er mir gezeigt hat wie man sich im OSRAM-Labor zu Recht findet.

W. Reiber danke ich ganz besonders für das Einstellen des He^{2+} -Strahls an jedem RBS-Messtag.

Bei M. Kaspar bedanke ich mich für die Hilfe bei sämtlichen Versuchen, die elektrische Bestandteile hatten.

A. Ulrich und Dr. J. Kehrle danke ich für die Durchführung der TEM-Messungen.

Bei A. Möller bedanke ich mich für die Durchführung der Transmissionsmessungen.

P. Ott danke ich für die Messung der 2000 h Lampen.

S. Devillez danke ich für die Herstellung der Aluminiumoxid-Sputterschichten.

Bei G. Obermeier bedanke ich mich für die Hilfe bei PC-Problemen sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre im Büro.

Den Kollegen bei OSRAM danke ich dafür, dass sie mir bei allen lampenspezifischen Fragen immer gerne weitergeholfen haben.

Beim ganzen Lehrstuhl für Experimentalphysik II bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Im speziellen danke ich der freitäglichen Weißwurstrunde auf die man sich die ganze Woche freuen konnte.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt sowie J. Hetzer danke ich für die Herstellung der vielen Teile, die für die Versuche notwendig waren.

Bei meiner Freundin Dr. Stephanie Krug möchte ich mich für die Unterstützung in den letzten Monaten der Dissertation bedanken.

Zu guter Letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich immer bedingungslos unterstützt haben und die mir das Studium und die Promotion erst ermöglicht haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Santos Abreu
Vorname: Alexandre
Geburtsdatum: 30. Mai 1983
Familienstand: ledig

Schulbildung

09/1989 – 08/1993 Wittelsbacher Volksschule, Augsburg
09/1993 – 08/2002 Gymnasium bei St. Anna, Augsburg

Studium

10/2002 – 06/2007 Studium an der Universität Augsburg (Physik, Diplom)
06/2007 Abschluss des Studiums mit der Diplomarbeit: *Spraypyrolytische Abscheidung von Al_2O_3 - und Y_2O_3 -Partikeln*
07/2007 – 12/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg im Rahmen des FOROXID-Forschungsverbunds
seit 01/2009 Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg in Kooperation mit der OSRAM AG